

Синтез 3-тозилциклогекс-2-енона из циклогексенона-2

© Давыдова Анна Николаевна,⁺ Шарипов Булат Тагирович
и Валеев Фарид Абдуллович*

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 71. Уфа, 450054.

Факс: (347)235 60 66. E-mail: sinvmet@anrb.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: циклогексенон, β-тозилциклогексенон, реакция Дильса-Альдера.

Аннотация

В данной работе разработан двухстадийный региоселективный синтез 3-тозилциклогекс-2-енона из коммерчески доступного циклогексенона через стадию получения α-бромциклогексенона. Известно, что 3-арилсульфонил-2-циклогексенон может выступать в качестве предшественника 2-циклогексина в реакции [4+2]-циклоприсоединения. Нами опробовано взаимодействие 3-тозилциклогекс-2-енона с циклопентадиеном.

На первой стадии циклогексенон бромировали до α-бромкетона. Установлено, что β-тозил-2-енон и его α-регио-изомер могут быть получены путем кипячения α-бромкетона с *p*-толуолсульфинатом натрия. Изучено влияние растворителя и температуры реакции на выход необходимого нам 3-тозил-2-енона. Показано, что оптимальным условием региоселективного взаимодействия α-бромциклогексенона с *p*-толуолсульфинатом натрия является кипячение в среде этанола или ацетонитрила, приводящее к 3-тозил-2-циклогексенону. Обнаружено, что при повышении полярности растворителя увеличивается растворимость *p*-TsNa, что приводит к увеличению конверсии и выхода продуктов. В случае проведения реакции в воде, нерастворимым оказался α-бромкетон, что и повлияло на понижение выходов продуктов. В среде ДМФА или ДМСО реакция протекает гораздо быстрее и легко осуществима при комнатной температуре, но она не отличается высокой региоселективностью.

Изучена реакция Дильса-Альдера 3-тозил-2-енона с циклопентадиеном. Оказалось, что [4+2]-циклоприсоединение хорошо протекает без растворителя при комнатной температуре, где в качестве катализатора выступает SiO₂. В результате за 72 ч образуется смесь *эндо*- и *экзо*-аддукта с выходами 43% и 36% соответственно. При попытке проведения данной реакции в термических условиях при отсутствии катализатора, не удавалось добиться полной конверсии реакции. Так, при кипячении в толуоле в течение 50 ч реакция проходила не более чем с 30% конверсией.