

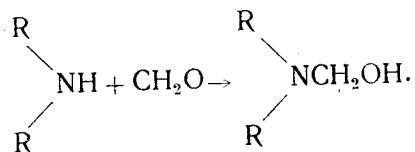
Таблица 1

ВТОРИЧНЫЕ АМИНЫ, ПРИМЕНЯВШИЕСЯ В РЕАКЦИИ МАННИХА

Диметиламин	Пиперидин
Диэтиламин	1, 2, 3, 4-Тetraгидроизохинолин
Диэтанолламин	6 - Метокси - 1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолин
Дипропиламин	Морфолин
Ди-н.-бутиламин	Пиперазин
Диизоамиламин	ω-Метиламинопропиофенон
Дибензиламин	β-Ацетилэтилбензиламин
Метилдиэтилэтилендиамин	Бензил - (2 - циклогексанонилметил)-амин
Метиланилин	3,4 - Метилendioксибензил - (2 - циклогексанонилметил)-амин

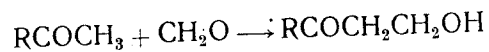
Так как пирамидон (аминопирин, 4-диметиламиноантипирин) в подобную реакцию не вступает, то совершенно очевидно, что в реакции принимает участие атом водорода, занимающий в антипирине положение 4.

Механизм реакции Манниха не установлен. Было высказано предположение, что первая стадия реакции заключается в присоединении амина к формальдегиду.



Однако тот факт, что в случае антипирина реакция с диметиламиноэтанолом дает более низкий выход, чем реакция с формальдегидом и амином или с формальдегидом и солянокислой солью амина, показывает несостоятельность этой точки зрения [6].

Было также проверено и другое предположение, согласно которому первая стадия реакции состоит в образовании соответствующего оксикетона.



Оказалось, что оксикетоны, получающиеся из ацетона или из циклогексанона, действительно конденсируются с диметиламином и при этом образуются продукты, аналогичные продуктам реакции Манниха, но с оксикетоном из антипирина диметиламин совершенно не реагирует [6]. Отсюда следует, что и эта реакция тоже не представляет собой первой стадии реакции Манниха.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ МАННИХА

ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

В таблице I перечислены вторичные амины, успешно применявшиеся в реакции Манниха.

Диметиламин весьма реакционноспособен, и реакции с его участием обычно дают прекрасные выходы. Диэтиламин, повидимому, менее реакционноспособен, так как имеется указание [7], что этилметилкетон не вступает в реакцию Манниха с диэтиламином и формальдегидом. С другой стороны, при конденсации формальдегида и диэтиламина с ацетоном [8], бензальацетоном [9], ацетофеноном [10] и некоторыми производными ацетофенона [11,12] образуются нормальные продукты реакции. 2-Ацетилфуран и формальдегид реагируют нормально с солями диметиламина, дипропиламина, ди-н.-бутиламина и диэтанолламина, но с солью диэтиламина реакция не идет [13]. В других случаях не удалось осуществить реакцию с ди-н.-бутиламином и с диэтанолламином, тогда как применение диметиламина, диэтиламина и дипропиламина дало хорошие результаты [13]. Циклические вторичные амины, приведенные в таблице I, обычно реагируют почти так же хорошо, как диметиламин. Однако имеются указания, что дициклогексиламин [14] и тетрагидрохинолин [11, 15] не вступают в реакцию Манниха.

Реакции с кетонами. Насыщенные кетоны, циклические кетоны, α,β-ненасыщенные кетоны, жирноароматические кетоны, в том числе и с гетероциклическими кольцами ароматического характера, и некоторые гетероциклические кетоны с карбонильной группой в кольце легко вступают в реакцию Манниха с вторичными аминами и дают хорошие выходы соответствующих третичных аминов.