

I—III a R = H, б R = Me, в R = Et

45...82%, а при замене изопропилмагнийбромида бутилмагнийбромидом выход соединений II составляет 42...71%.

К изопропилмагнийбромиду, полученному из 0,61 г (25 ммоль) магния и 3,07 г (25 ммоль) бромистого изопропила в 9 мл ТГФ, в атмосфере аргона добавляют 6 мл 1,2-диметоксэтана и раствор 9 ммоль 1-метил-2-алкилбензимидазола (I) в 5 мл ТГФ, после чего реакционную смесь кипятят 1,5 ч. Образовавшееся магнийорганическое соединение II кипячением в течение 1 ч с 4,55 г (25 ммоль) бензофенона превращают в спирты III. $T_{\text{пл}}$ 194...195 °С (IIIa, EtOH), 158...159 °С (IIIб, бензол), 162...163 °С (IIIв, EtOH), что соответствует литературным данным [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elderfield R. C., Meyer V. B. // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76. — P. 1891.
2. Тертов Б. А., Богачев Ю. Г., Коцценко Ю. В., Суворова Г. М., Цупак Е. Б., Чуб Н. К., Бреус С. Ф. // ХГС. — 1986. — № 8. — С. 1073.

Ю. В. Коцценко, О. В. Рябцова, Б. А. Тертов

Ростовский государственный университет,
Научно-исследовательский институт
физической и органической химии,
Ростов-на-Дону 344104

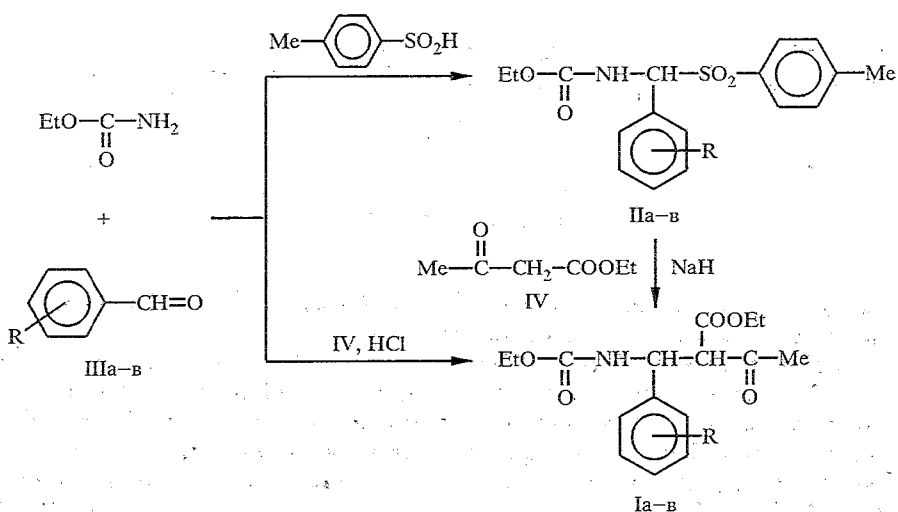
Поступило в редакцию 14.01.95

ХГС. — 1995. — № 2. — С. 272.

СИНТЕЗ N-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-β-АМИНОКЕТОНОВ — КЛЮЧЕВЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ранее мы разработали новый эффективный метод конструирования пиримидинового кольца, основанный на α-амидоалкилировании 1,3-дикарбонильных соединений легкодоступными α-арилсульфонилзамещенными тиомочевинами [1]. Продукты этой реакции — β-оксоалкилтиомочевины самопроизвольно циклизуются до соответствующих 4-гидрокси-6-гидропиримидин-2-тионов. Аналогичный принцип был использован нами в настоящей работе для синтеза N-этоксикарбонил-β-аминокетонов (Ia—в), которые являются ключевыми промежуточными продуктами при получении разнообразных азотсодержащих гидрированных гетероциклических соединений ряда пиримидина, 1,3-оксазина и т. д.

Нами показано, что α-(*n*-толилсульфонил)замещенные карбаматы (IIa—в), легко образующиеся с высокими выходами при взаимодействии



этилкарбамата с замещенными бенальдегидами (IIIa—в) и *p*-толуолсульфиновой кислотой в воде [2], реагируют в ацетонитриле с натриевым енолятом ацетоуксусного эфира. В результате нуклеофильного замещения *p*-толилсульфонильной группы с выходами до 75% образуются целевые *N*-этоксикарбонил- β -аминокетоны (Ia—в).

Соединение Ia было получено нами также с выходом 28% при взаимодействии этилкарбамата с бенальдегидом и ацетоуксусным эфиром при кипячении реагентов в этаноле в присутствии соляной кислоты.

Использование полученных карбаматов I в синтезе гетероциклических соединений будет продемонстрировано в одной из наших последующих публикаций.

4-Фенил-3-этоксикарбонил-4-этоксикарбониламинобутан-2-он (Ia, C₁₆H₂₁NO₅). Выход 75% (из Ia). *T*_{пл} 98...99,5 °С (этанол—вода, 3 : 1). ИК спектр: 3350 (NH), 3065, 3037 (=CH), 1737 (COOEt), 1714 (C=O), 1692 (амид-I), 1589, 1497 (C=C), 1534 (амид-II), 754, 700 см⁻¹ (=CH).

4-(*l*-Метоксифенил)-3-этоксикарбонил-4-этоксикарбониламинобутан-2-он (Iб, C₁₇H₂₃NO₆). Выход 63%. *T*_{пл} 88...89 °С (петролейный эфир). ИК спектр: 3355 (NH), 3058 (=CH), 1738 (COOEt), 1714 (C=O), 1689 (амид-I), 1614, 1588 (C=C), 1535, 1514 (амид-II), 826 см⁻¹ (=CH).

4-(*m*-Нитрофенил)-3-этоксикарбонил-4-этоксикарбониламинобутан-2-он (Iв, C₁₆H₂₀N₂O₇). Выход 44%. *T*_{пл} 98...100 °С (этанол—вода, 3 : 1). ИК спектр: 3345 (NH), 3069 (=CH), 1740 (COOEt), 1714 (C=O), 1688 (амид-I), 1620 (C=C), 1547, 1353 (NO₂), 1531 (амид-II), 808 см⁻¹ (=CH).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (Грант N ММУ 000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуталев А. Д., Кукава В. А. // ХГС.—1995.—№ 1.—С. 97.
2. Engberts J. B. F. N., Strating J. // Rec. Trav. Chim.—1965.—Vol. 84.—P. 942.

Н. В. Сивова, А. Д. Шуталев

Государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Москва 117571

Поступило в редакцию 12.01.95

ХГС.—1995.—№ 2.—С. 273.