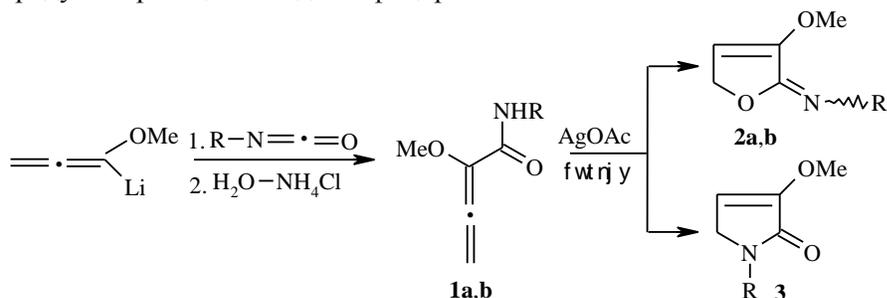


КАТАЛИЗИРУЕМАЯ АЦЕТАТОМ СЕРЕБРА ТРАНСФОРМАЦИЯ 2,3-
БУТАДИЕНАМИДОВ
В N-[2(5H)-ФУРАНИЛИДЕН]АМИНЫ

Ключевые слова: 2,3-бутадиенамид, изоцианат, 1-метоксиаллен, N-[2(5H)-фуранилиден]амин, литиирование, катализ, циклизация.

Реакция литиированных 1,2-диенов с изоцианатами впервые реализована нами как простой и удобный путь к 2,3-бутадиенамидам [1] – синтетическим интермедиатам и многообещающим предшественникам новых гетероциклов.

Мы нашли, что N-алкил-2-метокси-2,3-бутадиенамиды **1**, легко получаемые взаимодействием α-литоированного 1-метоксиаллена с изоцианатами (например, с пропил- и изопропилизоцианатами) [2], в присутствии AgOAc (14–16 мас.%, ацетон, 20–45 °С, ~0.2–1.5 ч) гладко и практически количественно (конверсия 90–100%, ГЖХ) трансформируются в до сих пор неизвестные и труднодоступные иными путями 1-алкил-N-[3-метокси-2(5H)-фуранилиден]амины **2a,b**. Изомерные им 1-алкил-3-метокси-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-оны **3**, образования которых также можно было ожидать, среди продуктов реакции не идентифицированы.



Реакцию можно вести в одну препаративную стадию, т. е. без перегонки промежуточно образующихся амидов **1**. Таким образом, речь идет о разработке принципиально нового удобного подхода к синтезу N-[2(5H)-фуранилиден]аминов реакцией карбанионов 1,2-диенов с изоцианатами.

N-[3-Метокси-2(5H)-фуранилиден]-1-пропанамин (2a). К раствору 10 г (0.14 моль) метоксиаллена в 60 мл ТГФ при –100 °С добавляют раствор *n*-BuLi (0.1 моль) в 65 мл гексана, дают температуре повыситься до –60 °С, снова охлаждают до –100 °С и добавляют по каплям раствор 8.5 г (0.1 моль) пропилизоцианата в 15 мл ТГФ, поддерживая температуру в пределах от –85 до –80 °С. Затем (при ~–30 °С) добавляют концентрированный водный раствор NH₄Cl (100 мл), отделяют органический слой, водный раствор экстрагируют эфиром, органическую фракцию промывают водой, сушат MgSO₄, удаляют растворители. В остатке получают 14 г (выход ~90%) 2-метокси-N-пропил-2,3-бутадиен-амида (**1a**) с чистотой ~100% (ГЖХ). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 6.44 (1H, с, NH); 5.85 (2H, д, CH₂=); 3.50 (3H, с, OMe); 3.29 (2H, м, NCH₂); 1.56 (2H, м, CH₂); 0.93 (3H, т, Me).

Смесь 7.7 г (0.05 моль) 2,3-бутадиенамида **1a** и 1.5 г (0.0087 моль) AgOAc в 20 мл ацетона перемешивают 1 ч при комнатной температуре (конверсия **1a** 15.5%, ГЖХ), затем нагревают ~10 мин при 40–45 °С (конверсия **1a** 91%, ГЖХ). Ацетон удаляют при пониженном давлении, к остатку добавляют эфир и водный раствор LiBr. Органический слой отделяют и пропускают через колонку с нейтральной Al₂O₃. После удаления эфира при пониженном давлении получают 6.4 г (83.1%) соединения **2a**, содержание основного вещества ~100% (ГЖХ). Перегонкой выделяют 3.5 г (45.5%) **2a**, содержание основного вещества 98.3% (ГЖХ), т. кип. ~85 °С/ ~0.5 мм рт. ст., *n*_D²⁰ 1.4900. ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 740, 760, 900, 950, 980, 1000, 1010 пл, 1050, 1130, 1140 пл, 1190, 1250, 1350, 1370 пл, 1460, 1650, 1700, 2850 пл, 2870, 2940, 2960, 3020 пл, 3100. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 5.61 (1H, т, CH=); 4.78 (2H, д, OCH₂); 3.77 (3H, с, OMe); 3.31 (2H, т, NCH₂); 1.64 (2H, м, CH₂); 0.93 (3H, т, Me). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 156.49 (N=C), 149.66 (OC=), 104.44 (CH=), 70.50 (OCH₂), 57.68 (OMe), 48.86 (NCH₂), 24.12 (CH₂), 12.11 (Me). Спектр ЯМР ¹⁵N (40.56 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 164.96. Найдено, %: N 8.59. C₈H₁₃NO₂. Вычислено, %: N 9.03.

N-[3-Метокси-2(5H)-фуранилиден]-2-пропанамин (2b). N-Изопропил-2-метокси-2,3-бутадиенамид (**1b**) получают аналогично: выход ~90%, чистота 98.8% (ГЖХ). Спектр ЯМР ¹H (90 МГц, CCl₄), δ, м. д.: 6.35 (1H, с, NH); 5.78 (2H, с, CH₂=); 4.03 (1H, м, NCH); 3.44 (3H, с, OMe); 1.16 (6H, д, CMe₂).

Смесь 7.7 г (0.05 моль) 2,3-бутадиенамида **1b** и 1.3 г (0.0076 моль) AgOAc в 20 мл ацетона перемешивают при комнатной температуре ~1.5 ч (конверсия **1b** ~100%, ГЖХ). ацетон отгоняют, к остатку добавляют эфир и водный раствор NaCl, разделяют слои, эфирный раствор пропускают через колонку с Al₂O₃ и удаляют растворитель на ротаторном испарителе.

Перегонкой остатка выделяют 4.5 г (58.4%) **2b**, содержание основного вещества 97% (ГЖХ), т. кип. 80–82 °C/ ~0.5 мм рт. ст., n_D^{20} 1.4870. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 740, 760, 800 пл, 950, 980, 1000, 1050, 1110, 1150, 1170 пл, 1190 пл, 1260, 1350, 1360, 1380, 1460, 1650, 1700, 2850, 2870, 2940, 2970, 3020 пл, 3100. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ацетон- d_6), δ , м. д., J (Гц): 5.82 (1H, т, $J = 2.2$, CH=); 4.75 (2H, д, $J = 2.2$, OCH₂); 3.86 (1H, м, NCH); 3.70 (3H, с, OMe); 1.04 (6H, м, $J = 6.4$, CMe₂). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, ацетон- d_6), δ , м. д.: 155.13 (N=C), 150.66 (OC=), 106.19 (CH=), 70.98 (OCH₂), 57.75 (OMe), 47.37 (NCH), 24.34 (2Me). Спектр ЯМР ^{15}N (40.56 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 148.60. Найдено, %: N 8.29. C₈H₁₃NO₂. Вычислено, %: N 9.03.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32698а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Недоля, Л. Брандсма, Б. А. Трофимов, *ЖОрХ*, **33**, 615 (1997).
2. N. A. Nedolya, L. Brandsma, N. I. Schlyakhtina, V. P. Zinov'eva, A. I. Albanov, in *Abstracts of Eurasian Conference on Heterocyclic Compounds*, Suzdal, Russia, 2000, 43.

Н. А. Недоля, Л. Брандсма^а, Н. И. Шляхтина, А. И. Албанов

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: nina@irioch.irk.ru*

Поступило в редакцию 15.06.2001

^а*Utrecht University,
3584 CH Utrecht, The Netherlands*