

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-МЕТОКСИ-1-АЗАБУТАДИЕНОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и Р. С. ШАГИНЯН

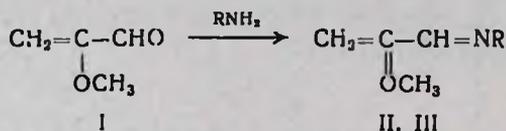
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 V 1987

Несмотря на огромную практическую значимость химия насыщенных гетероциклических кетонов, за исключением химии пиперидонов, довольно мало изучена. Гибкими оинтонами для синтеза широкого ряда насыщенных гетероциклических кетонов могли бы явиться ранее практически не описанные 3-алкокси-1-азабутадиены. Последние предполагалось ввести в разнообразные реакции (4+2) циклоприсоединения и с последующим гидролизом виниловых эфиров получить соответствующие насыщенные гетероциклические кетоны.

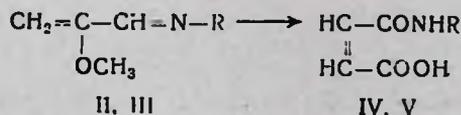
Синтез N-бутил-3-алкокси-1-азабутадиена описан в [1, 2].

В настоящем сообщении нами осуществлен синтез N-бензил- и N-фенил-3-метокси-1-азабутадиенов (II, III), исходя из 2-метоксиакролеина (I) [3] взаимодействием его с бензил- и фениламинами, соответственно, как в условиях основного катализа, так и в отсутствие катализатора.



II. R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, III. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Взаимодействие полученных замещенных азабутадиенов II и III с малеиновым ангидридом вместо ожидаемых продуктов циклоприсоединения привело к моноамидам малеиновой кислоты IV и V [4].



IV. R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, V. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР регистрировались на приборе «Varian T-60» с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта, масс-спектры — на приборе МХ-1320 с прямым вводом образца в область ионизации.

*N*-Бензил-3-метокси-1-азабутадиен (II). К смеси 2,6 г (0,024 моля) бензиламина и 2,2 г (0,016 моля) углекислого калия при перемешива-

нии при комнатной температуре добавляют по каплям 2,1 г (0,024 моля) соединения I. Перемешивание продолжают 1 ч, осадок отфильтровывают, остаток перегоняют в вакууме в атмосфере азота. Получают 1,4 г (33%) соединения II с т. кип. 120—121°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5560. Найдено %: C 75,63; H 7,59; N 7,70.  $C_{11}H_{13}NO$ . Вычислено %: C 75,40; H 7,48; N 7,99. Спектр ПМР (в  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.  $\delta$ : 3,63 с (3H,  $CH_3O$ ), 4,56 м (2H,  $CH_2=C$ ), 4,65 с (2H,  $CH_2N$ ), 7,17 с (5H,  $C_6H_5$ ), 7,62 с (1H,  $CH=N$ ).

*N*-Фенил-3-метокси-1-азабутадиен (III). а) Аналогично из 2,1 г (0,024 моля) I, 2,2 г (0,024 моля) анилина и 2,2 г (0,016 моля) углекислого калия получено 1,2 г (31%) соединения III с т. кип. 110—112°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5506. Найдено %: C 74,45; H 6,62; N 8,95.  $C_{10}H_{11}NO$ . Вычислено %: C 74,51; H 6,88; N 8,69.

б) Раствор 5,0 г (0,058 моля) I, 5,4 г (0,058 моля) анилина в 50 мл абс. бензола кипятят в колбе с насадкой Дина-Старка до полного водоотделения. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,4 г (37%) соединения III с т. кип. 116—117°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5501.

Монобензиламид малеиновой кислоты (IV). Раствор 1,4 г (0,008 моля) соединения II, 0,8 г (0,008 моля) малеинового ангидрида в 10 мл сухого хлороформа оставляют на 10 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 1,0 г (61%) соединения IV с т. пл. 138—139° [5, 6]. Найдено %: N 6,71.  $C_{11}H_{11}NO_3$ . Вычислено %: N 6,83. Масс-спектр,  $m/e$ :  $M^+$  205. Спектр ПМР (в пиридине  $d_5$ ),  $\delta$ , м.  $\delta$ : 4,55 д (2H,  $CH_2NH$ ,  $J=5$  Гц), 6,23—6,48 д (2H,  $CH=CH$ ,  $J=12$  Гц), 7,10—7,28 м (5H,  $C_6H_5$ ), 10,33 уш. с. (1H, NH), 14,38 уш. с. (1H, OH).

Моноанилид малеиновой кислоты (V). Аналогично из 1,6 г (0,01 моля) соединения III, 1,0 г (0,01 моля) малеинового ангидрида в 15 мл абс. хлороформа (хлористого метилена, тетрагидрофурана) получают 0,8 г (41%) соединения V с т. пл. 190—191° [7]. Найдено %: N 7,60.  $C_{10}H_9NO_3$ . Вычислено %: N 7,33. Масс-спектр,  $m/e$ :  $M^+$  191.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кейко Н. А., Чичкарев А. П., Воронков М. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим. 1973, № 3, с. 579.
2. Кейко Н. А., Рулев А. Ю., Қалихман И. Д., Воронков М. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1987, № 2, с. 361.
3. Petrušova M., Fedorenko M. — Chem. Zvesti, 1982, v. 36, № 6, p. 837.
4. Needleton S. B., Chang Kuo M. C. — Chem. Rev., 1962, v. 62, № 5, p. 405.
5. Schultz E. M., Bothover W. A., Augenblick A., Bicking J. B., Habecker Ch. N., Horner J. K., Kwong S. F., Pietruszkiewicz A. M. — J. Med. Chem., 1967, v. 10, № 4, p. 717.
6. Puitti G. — Gazz. chim. Ital., 1896, v. 261, p. 438.
7. Caronna G. — Gazz. chim. Ital., 1948, v. 78, p. 38.