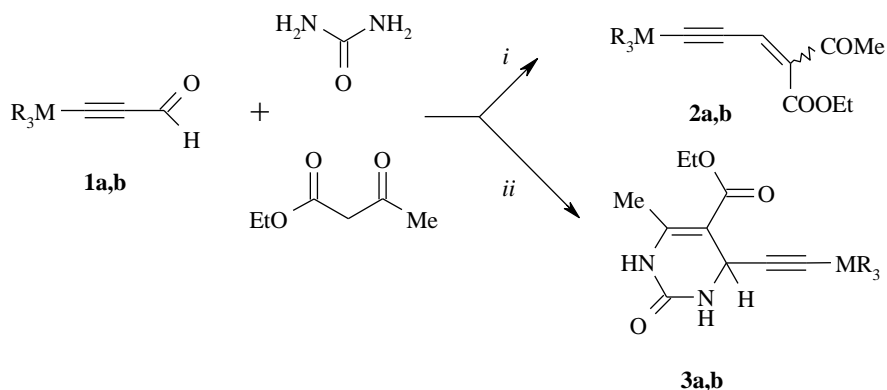


## ЭЛЕМЕНТЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОПИНАЛИ В РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ

**Ключевые слова:** аддукты Кневенагеля, дигидропиримидины, элементзамещенные пропинали, мультикомпонентная реакция, реакция Биджинелли.

Синтез Биджинелли активно изучается в настоящее время с целью получения 3,4-дигидропиримидин-2-онов, широко используемых в фармакологии [1–3]. Эта мультикомпонентная реакция изучена на примере ароматических, непредельных и алифатических альдегидов [4–6], однако на примере пропиналей она до сих пор не была реализована. Известно, что эффективными катализаторами реакции Биджинелли являются как кислоты Бренстеда [7, 8], так и кислоты Льюиса, в том числе  $\text{LiClO}_4$  [9].

Нами показано, что единственными продуктами реакции 3-триметил-силил-2-пропин-1-оля **1a** и 3-триэтилгермил-2-пропин-1-оля **1b** с ацетоуксусным эфиром и мочевиной в присутствии  $\text{LiClO}_4$  (20 мол %) являются аддукты Кневенагеля – *Z,E*-енины **2a** и **2b** (выходы 95 и 79% соответственно). Ожидаемые дигидропиримидиноны в этих условиях не образуются. Енин **2a** получен ранее при взаимодействии альдегида **1a** с ацетоуксусным эфиром в присутствии пиперидина в качестве катализатора [10].



*i*  $\text{MeCN}$ ,  $\text{LiClO}_4$  (20 мол %),  $80^\circ\text{C}$ , 10 ч; *ii*  $\text{MeOH}$ ,  $\text{HCl}$  (5 мол %),  $60^\circ\text{C}$ , 25 ч;  
**1–3 a**  $\text{R}_3\text{M} = \text{Me}_3\text{Si}$ , **b**  $\text{R}_3\text{M} = \text{Et}_3\text{Ge}$

Неизвестный ранее этил-6-метил-4-(2-триметилсилилэтинил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат **3a** и его гермилный аналог **3b** были получены с высоким выходом (78–81%) при кипячении пропиналей **1a,b** с мочевиной и ацетоуксусным эфиром в среде метанола в течение 25 ч в присутствии 5 мол % соляной кислоты. Строение соединений **2a,b** и **3a,b** подтверждено данными ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, а состав – элементным анализом.

Таким образом, на примере элементсодержащих пропиналей **1a,b** нами впервые показана возможность использования ацетиленовых альдегидов в реакции Биджинелли и значительное влияние природы катализатора на возможность ее реализации.

ИК спектры записаны на спектрометре Spesord IR-75. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС.

**Этил-*Z,E*-2-ацетил-5-(триметилсилил)-2-пентен-4-иноат (2a)**. Смесь 0.4 г (3 ммоль) альдегида **1a**, 0.36 г (6 ммоль) мочевины, 0.39 г (3 ммоль) ацетоуксусного эфира, 0.07 г (20 мол %)  $\text{LiClO}_4$  и 8 мл ацетонитрила перемешивают в течение 10 ч при  $80^\circ\text{C}$ . После удаления растворителя при пониженном давлении добавляют 5 мл воды и 10 мл диэтилового эфира. Органический слой отделяют, водную фракцию насыщают  $\text{NaCl}$  и экстрагируют эфиром. Объединенную органическую фазу промывают водой, сушат над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления эфира получают 0.68 г (95%) желтоватого масла. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2170 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1720, 1215 ( $\text{COO}$ ), 1670 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1595 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1245, 845 ( $\text{SiCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  *Z*-изомера,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.17 (9H, с,

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.33 (3H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 2.31 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 4.32 (2H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.71 (1H, с, <sup>3</sup>J<sub>COOEt, H</sub> = 7.3, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C Z-изомера, δ, м. д.: -0.55 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.16 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 30.02 (COCH<sub>3</sub>), 61.21 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 99.62 (C≡C), 111.95 (C≡CSi), 121.77 (CH=C), 144.17 (CH=C), 164.27 (COO), 197.21 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H E-изомера, δ, м. д. (J, Гц): 0.17 (9H, с, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.25 (3H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 2.42 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 4.21 (2H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.72 (1H, с, <sup>3</sup>J<sub>COOEt, H</sub> = 11.4, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C E-изомера, δ, м. д.: -0.49 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.16 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 27.39 (COCH<sub>3</sub>), 61.42 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 99.96 (C≡C), 112.95 (C≡CSi), 123.35 (CH=C), 142.46 (CH=C), 164.83 (COO), 192.72 (C=O). Соотношение изомеров Z: E = 40 : 60. Найдено, %: C 60.39; H 7.49; Si 11.53. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Si. Вычислено, %: C 60.45; H 7.61; Si 11.78.

**Этил-Z,E-2-ацетил-5-(триэтилгермил)-2-пентен-4-иноат (2b)** получают аналогично в виде желтого масла с выходом 79%. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2165 (C≡C), 1720, 1215 (COO), 1665 (C=O), 1595 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H Z-изомера, δ, м. д.: 0.91 (6H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.10 (9H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.29 (3H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 2.33 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 4.24 (2H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.76 (1H, с, <sup>3</sup>J<sub>COOEt, H</sub> = 7.0, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, Z-изомера, δ, м. д.: 5.83 (GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 9.07 (GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14.25 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 30.41 (COCH<sub>3</sub>); 61.57 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 100.77 (C≡C); 112.34 (C≡CGe); 122.68 (CH=C); 143.52 (CH=C); 163.83 (COO); 198.43 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H E-изомера, δ, м. д.: 0.91 (6H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.10 (9H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.34 (3H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 2.46 (3H, с, COCH<sub>3</sub>); 4.30 (2H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.78 (1H, с, <sup>3</sup>J<sub>COOEt, H</sub> = 11.4, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C E-изомера, δ, м. д.: 5.83 (GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 9.07 (GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14.25 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 27.38 (COCH<sub>3</sub>); 61.48 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 100.97 (C≡C); 113.54 (C≡CGe); 124.04 (CH=C); 142.36 (CH=C); 165.46 (COO); 193.46 (C=O). Соотношение изомеров Z: E = 45 : 55. Найдено, %: C 55.18; H 7.26; Ge 22.23. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>GeO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 55.44; H 7.44; Ge 22.34.

**Этил-6-метил-2-оксо-4-(2-триметилсилилэтинил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (3a)**. Смесь 2.61 г (21 ммоль) альдегида **1a**, 2.48 г (43 ммоль) мочевины, 2.69 г (21 ммоль) ацетоуксусного эфира, 0.11 г (5 мол %) конц. HCl и 10 мл метанола перемешивают в течение 25 ч при 60 °С. После обработки реакционной смеси, аналогичной предыдущему опыту, и перекристаллизации из этанола получают 4.56 г (81%) бесцветных кристаллов продукта **3a**, т. пл. 210–212 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3210, 3095 (NH), 2155 (C≡C), 1695, 1200 (COO), 1640 (C=O), 1630 (C=C), 1270 (SiC). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.28 (9H, с, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.28 (3H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 2.31 (3H, с, C=CCH<sub>3</sub>); 4.20 (2H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.14 (1H, с, CH); 6.07 (1H, уш. с, NH); 8.75 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 0.02 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 14.48 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 18.66 (C=CCH<sub>3</sub>); 43.85 (CH); 50.33 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 87.61 (C≡CSi); 98.88 (C=CCOO); 104.31 (C≡C); 147.43 (CH<sub>3</sub>C=C); 153.82 (C=O); 165.11 (COO). Найдено, %: C 56.38; H 6.98; N 9.84; Si 9.82. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si. Вычислено, %: C 56.69; H 7.18; N 9.99; Si 10.02.

**Этил-6-метил-2-оксо-4-(2-триэтилгермилэтинил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (3b)** получают аналогично в виде бесцветных кристаллов с выходом 78%, т. пл. 221–222 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3200, 3070 (NH), 2140 (C≡C), 1700, 1205 (COO), 1640 (C=O), 1630 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.82 (6H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.04 (9H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8, GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.28 (3H, т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 2.15 (3H, с, C=CCH<sub>3</sub>); 4.20 (2H, к, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.12 (1H, с, CH), 5.71 (1H, уш. с, NH), 8.62 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 5.92 (GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 9.18 (GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14.60 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 18.54 (C=CCH<sub>3</sub>); 43.89 (CH); 60.19 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 85.24 (C≡CSi); 99.44 (C=CCOO); 105.50 (C≡C); 147.37 (CH<sub>3</sub>C=C); 154.05 (C=O); 165.03 (COO). Найдено, %: C 52.18; H 7.08; N 7.55; Ge 19.61. C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>GeN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 52.36; H 7.14; N 7.63; Ge 19.78.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. O. Kappe, D. Kumar, R. S. Varma, *Synthesis*, 1799 (1999).
2. A. D. Patil, N. V. Kumar, W. C. Kokke, M. F. Bean, A. J. Freyer, C. D. Brosse, S. Mai, A. Truneh, D. J. Faulkner, B. Carte, A. L. Breen, *J. Org. Chem.*, **60**, 1182 (1995).
3. S. Peyman, D. Minoo, A. Z. Mohammad, A. B. F. Mohammad, *Tetrahedron*, **59**, 2889 (2003).
4. C. O. Kappe, *Tetrahedron*, **49**, 879 (1993).
5. C. O. Kappe, *Acc. Chem. Res.*, 6937 (2000).
6. G. Maiti, P. Kundu, C. Guin, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2757 (2003).
7. P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **23**, 360 (1893).
8. C. O. Kappe, *Tetrahedron*, **49**, 6937 (1993).
9. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, R. Srinavas, C. Venugopal, T. Ramalingam, *Synthesis*, 1341 (2001).
10. А. И. Борисова, Н. С. Вязанкин, А. С. Медведева, И. Д. Калихман, *ЖОХ*, 2800 (1978).

**В. В. Новокшонов, И. А. Новокшонова, И. А. Ушаков,  
А. С. Медведева**

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Иркутск 664033  
e-mail: [amedved@irioc.irk.ru](mailto:amedved@irioc.irk.ru)

Поступило 30.08.2006