

М. В. Мавров, Н. И. Смирская

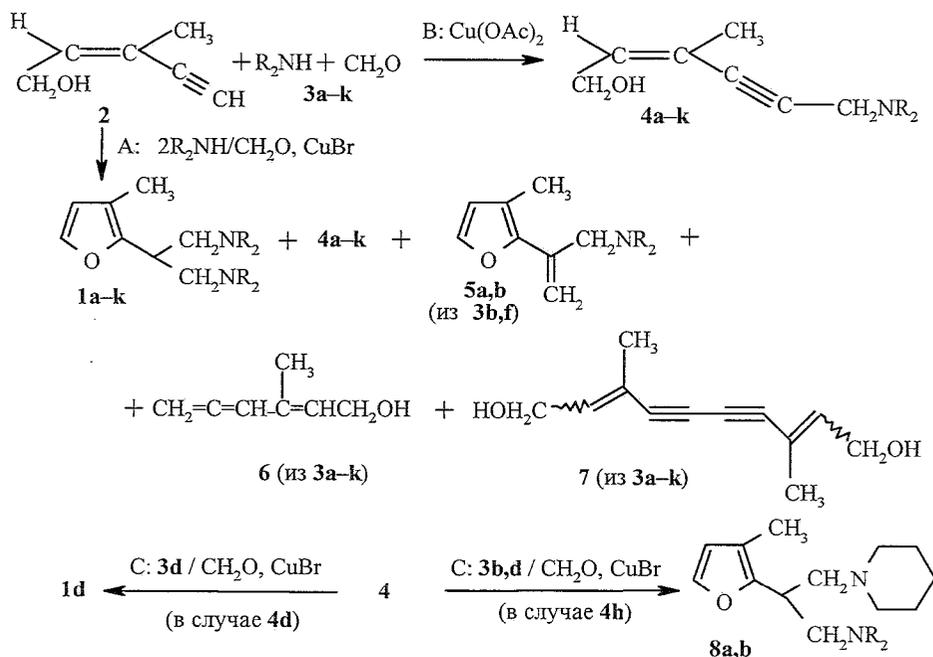
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ**  
**(Z)-1-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛПЕНТ-2-ЕН-4-ИНА**  
**С СИСТЕМОЙ CH<sub>2</sub>O — ВТОРИЧНЫЙ АМИН. НОВЫЙ ПУТЬ**  
**ОБРАЗОВАНИЯ  $\alpha$ -(1,3-БИС-N,N-ДИАЛКИЛАМИНОПРОП-2-ИЛ)-**  
**ФУРАНОВ**

Изучено аминотилирование (Z)-1-гидрокси-3-метилпент-2-ен-4-ина параформом и вторичными аминами. Установлено, что реакция начинается с образования винилацетиленовых моноаддуктов, которые под действием аминотилирующего агента гетероциклизуются в соответствующие  $\alpha$ -(1,3-бис-N,N-диалкиламинопроп-2-ил)- $\beta$ -метилфураны.

**Ключевые слова:** аминоалкилирование, бис(диалкиламино)фураны, Z-винилацетиленовый спирт, гетероциклизация.

Ранее мы сообщали [1] о синтезе  $\alpha$ -(1,3-бис-N,N-диалкиламинопропил-2)-замещенных фуранов (**1**) – продуктов реакции Манниха (Z)-1-гидрокси-3-метилпент-2-ен-4-ина (**2**) с участием диизопропил- и диэтиламинов. При более подробном изучении реакции аминотилирования обнаружилось, что винилацетиленовый спирт **2**, реагируя со вторичными аминами **3a–k** в присутствии катализатора CuBr (или CuCl), независимо от соотношения реагентов наряду с линейными моноаддуктами **4a–k** образует фурановые соединения **1a–k**.

Оптимальным для образования продуктов **1** является кипячение реагентов в диоксане при соотношении спирт–амин 1 : 2 (методика А). Разделение образующейся смеси проводили с помощью колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выходы, как правило, невысокие (12–62%) (табл. 1). Конкурирующие реакции, безусловно, являются причиной умеренных выходов фурановых производных, которые не удалось увеличить варьированием температуры и продолжительности процесса. Так, в случае аминов **3b,f** кроме аминооснований **1b,f** и **4b,f** обнаружены 3-метил-(1-диэтиламинопроп-2-ен-2-ил)фураны **5a,b** и 3-метилгекса-2,4,5-триенол (**6**) с выходами 8–10 и 4–8% соответственно. Образование продуктов **5a,b** и **6** происходит путем элиминирования диалкиламиногруппы из целевых аминов **1** и **4**. Подобное превращение с возникновением аллена известно на других примерах [2]. Кроме того, имеет место реакция окислительного сочетания исходного ацетиленового производного **2**, в результате которой с выходом 8–12% получен 3,8-диметилдека-2,8-диен-4,6-диин-1,10-диол (**7**) [3]. Строение указанных продуктов находится в соответствии с их спектральными характеристиками (см. экспериментальную часть).



**1,3,4a** R = CH<sub>3</sub>; **b** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **c** R = C<sub>3</sub>H<sub>7-i</sub>; **d** R = C<sub>4</sub>H<sub>9-n</sub>; **e** R = C<sub>5</sub>H<sub>11-i</sub>;  
**f** R = C<sub>6</sub>H<sub>11-c</sub>; **g** RR = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; **h** RR = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; **i** RR = (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O; **j** RR = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>;  
**k** R = (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **5a** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **b** R = C<sub>6</sub>H<sub>11-c</sub>; **8a** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **b** R = C<sub>4</sub>H<sub>9-n</sub>

Мы обнаружили, что при реакции винилацетиленового спирта **2**, катализируемой моногидратом ацетата меди, гладко образуются только линейные аминоспирты **4a-k** (методика В). Выяснилось, что фурановые соединения симметричного (**1d**) или смешанного (**8a,b**) строения можно получить из аминоспиртов **4d** или **4h** соответственно при обработке последних вторичными аминами в условиях реакции Манниха (методика С).

Полученные продукты **1** и **8** – некристаллизующиеся масла – имеют характерный запах аминов и отличаются хорошей растворимостью в обычных растворителях. Попытки получить кристаллические производные – гидрохлориды или четвертичные соли в виде иодметилатов – оказались безрезультатными. Состав и строение соединений полностью согласуются с результатами элементного анализа и спектральными данными (табл. 1, 2, 3).

Рассмотренный тип трансформации винилацетиленового спирта **2** в диаминопроизводные фурана в литературе не описан и является достаточно общим. На основании установленного строения производных фурана можно предположить механизм их образования, который включает сочетание реакции Манниха, гетероциклизации и аминометилирования по типу реакции Принса.

Известно [4], что активным аминометилирующим агентом является карбоиммониевый катион **9** (см. схему 2).

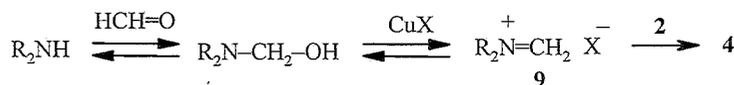


Таблица 1

Характеристики  $\alpha$ -(1,3-бис-N,N-диалкиламинопропил-2)фуранов 1a–k, 8a–b

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			$R_f$	$n_D^{20}$	Выход, % по методике А (по методике С)
		С	Н	Н			
1a	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	68.53	10.54	13.32	0.67		12
		72.21	11.28	10.63			
1b	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O	72.13	11.35	10.52	0.68	1.4695	27
		74.54	11.73	8.91			
1c	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O	74.48	11.82	8.69	0.69	1.4680	36
		76.61	12.23	6.88			
1d	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O	76.13	12.25	7.40	0.61	1.4642	26 (71)
		77.94	12.71	6.31			
1e	C <sub>28</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> O	77.35	12.52	6.44	0.63	1.4463	28
		79.77	11.17	5.98			
1f	C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> O	79.61	11.27	5.80	0.64		21
		73.31	10.06	10.74			
1g	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	73.24	9.99	10.68	0.65		32
		74.38	10.87	9.55			
1h	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O	74.43	10.41	9.65	0.66	1.4986	62
		65.19	9.05	10.06			
1i	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65.28	8.90	9.52	0.64	1.5005	34
		75.54	10.68	8.57			
1j	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O	75.42	10.76	8.80	0.65		20
		72.05	7.14	11.45			
1k	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	71.97	7.25	11.19	0.64		20
		73.41	10.73	10.27			
8a	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O	73.33	10.86	10.06	0.68	1.5069	(55)
		75.58	11.39	8.58			
8b	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O	75.39	11.45	8.37	0.65		(25)

Линейный винилацетиленовый моноаддукт **4** в условиях реакции может подвергнуться внутримолекулярной циклизации с образованием экзоциклического винилового эфира **10**, как это неоднократно описывалось для ацетиленовых производных, в которых нуклеофильный центр находится в выгодном для циклизации положении [5] (в нашем случае *цис*-гидроксильная группа). Его стабилизация в соответствующий фуран **11** не наблюдается, а, вероятно, происходит присоединение иона иммония по двойной связи с последующей ароматизацией (схема 3). При этом возможны два варианта. В первом (А) имеет место легкая стабилизация переходного состояния и ароматизация с образованием фурана. Если радикалы R и R<sup>I</sup> в амине идентичны, получают симметричные аминопроизводные фурана типа **1**, если они разные, то образуются смешанные соединения типа **8**.

Хотя первичная атака во втором варианте (В) облегчена, стабилизация переходных состояний и ароматизация невозможна. Тризамещенный фуран **12** не был зафиксирован в продуктах реакции.

Таблица 2

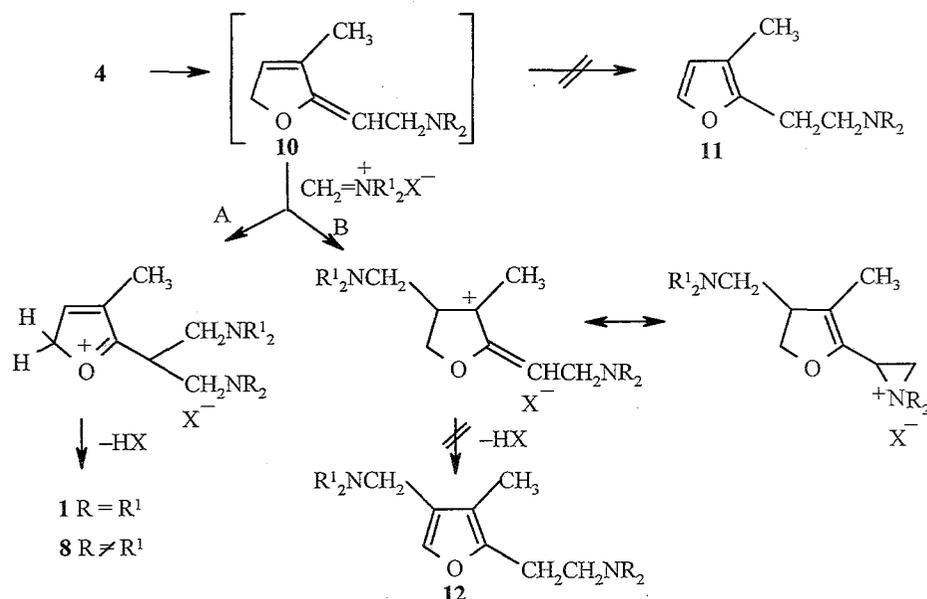
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных  $\alpha$ -(1,3-бис-N,N-диалкиламинопроп-2-ил)фуранов **1**, **8**, **д**, м. д., КССВ, J, Гц

Соединение	5-Н, 1Н, д, J = 1.2	4-Н, 1Н, д, J = 1.2	2-CH <sub>3</sub> , 3Н, с	C'H(C''H <sub>2</sub> NR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
<b>1a</b>	7.18	6.09	1.98	2.13 (12Н, с, 4CH <sub>3</sub> ); 2.38–2.58 (4Н, м, 2C''H <sub>2</sub> ); 3.08 (1Н, квинт, J = 6.4, C'H)
<b>1b</b>	7.19	6.12	1.97	0.96 (12Н, т, J = 6.4, 4CH <sub>3</sub> ); 2.31–2.54 (8Н, м, 4CH <sub>2</sub> N); 2.56–2.78 (4Н, м, 2C''H <sub>2</sub> ); 3.02 (1Н, квинт, J = 6.4, C'H)
<b>1c</b>	7.25	6.25	2.02	0.89 (12Н, д, J = 6.4, 4CH <sub>3</sub> ); 1.02 (12Н, д, J = 6.4, 4CH <sub>3</sub> ) 2.58 (2Н, к спектра АВ, 2C''H); 2.75–2.86 (3Н, м, C'H, 2C''H); 2.97 (4Н, гелт, J = 6.4, 4CHN)
<b>1d</b>	7.2	6.12	1.98	0.80–0.95 (12Н, м, 4CH <sub>3</sub> ); 1.15–1.53 (16Н, м, 8CH <sub>2</sub> ); 2.25–2.50 (8Н, м, 4CH <sub>2</sub> N); 2.50–2.70 (4Н, м, 2C''H <sub>2</sub> ); 3.12(1Н, т, J = 6.4, C'H)
<b>1e</b>	7.18 (уш. с)	6.12 (уш. с)	1.98	0.81–0.92 (24Н, м, 8CH <sub>3</sub> ); 1.18–1.90 (12Н, м, 4CH <sub>2</sub> , 4CH); 2.05–2.78( 12Н, м, 2C''H <sub>2</sub> , 4CH <sub>2</sub> N); 3.00 (1Н, м, C'H)
<b>1f</b>	7.22	6.17	2.00	1.00–1.40 и 1.50–1.90 (40Н, два м, 20CH <sub>2</sub> ); 2.40–2.90 (9Н, шир. м, C'H, 2C''H <sub>2</sub> , 4CH-цикла)
<b>1g</b>	7.20	6.15	1.97	1.65–1.86 (8Н, два м, 4CH <sub>2</sub> ); 2.35–2.60 (8Н, два м, 4CH <sub>2</sub> N); 2.60–2.95( 5Н, два м, C'H, 2C''H <sub>2</sub> )
<b>1h</b>	7.20	6.13	1.97	1.30–1.60 (12Н, два м, 6CH <sub>2</sub> ); 2.20–2.40 (8Н, м, 4CH <sub>2</sub> N); 2.47 и 2.62 ( 4Н, два к спектра АВ, 2C''H <sub>2</sub> ); 3.18 (1Н, квинт, J = 6.4, C'H)
<b>1i</b>	7.18	6.10	1.95	2.28–2.75 (12Н, м, 2C''H <sub>2</sub> , 4CH <sub>2</sub> N); 3.12 (1Н, квинт, J = 6.4, C'H); 3.52–3.75 (8Н, м, 4CH <sub>2</sub> O)
<b>1j</b>	7.20	6.15	2.00	1.55 (16Н, шир. с, 8CH <sub>2</sub> ); 2.50–2.65 (8Н, м, 4CH <sub>2</sub> N); 2.65–2.88 (4Н, м, 2C''H <sub>2</sub> ); 3.08 (1Н, квинт, J = 6.4, C'H)
<b>1k</b>	7.15	6.10	1.95	2.10–2.50 и 3.20–3.80 (16Н, ш. м, 8CH <sub>2</sub> N); с 2,54 и 2,60 (4Н, два к спектра АВ, 2C''H <sub>2</sub> ); 3.13 (1Н, квинт, J = 6.4, C'H); 7.35 (10Н, с, 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
<b>8a</b>	7.20	6.12	1.98	0.93 (6Н, т, J = 6.4, 2CH <sub>3</sub> ); 1.30–1.70 (6Н, м, 3CH <sub>2</sub> ); 2.25–2.78 (12Н, м, 2C''H <sub>2</sub> , 4CH <sub>2</sub> N); 3.0 (1Н, квинт, J = 6.4, C'H)
<b>8b</b>	7.21	6.12	1.98	0.88 (6Н, т, J = 6.4, 2CH <sub>3</sub> ); 1.10–1.50 (14Н, м, 7CH <sub>2</sub> ); 2.25–2.45 (8Н, м, 4CH <sub>2</sub> N); 2.25–2.78 (4Н, м, 2C''H <sub>2</sub> ); 3.05 (1Н, квинт, J = 6.4, C'H)

## Характеристики синтезированных 3-метил-6 N,N-диалкиламиногекс-2-ен-4-ин-1-олов (4а-к)

Соединение	Брутто формула	Найдено, % Вычислено, %			$R_f$	Спектр ЯМР $^1H$ , $\delta$ , м. д, КССВ (J), Гц						Выход, % по методике В (по методике А)
		С	Н	Н		=CH, 1H, т, J=6.4	CH <sub>2</sub> O, 2H, д, J=6.4	CH <sub>2</sub> N, 2H, с	OH, 1H, шир. с	CH <sub>3</sub> , 3H, уш. с	NR <sub>2</sub>	
4а	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO	<u>70.43</u>	<u>9.91</u>	<u>9.48</u>	0.35	5.68	4.12	3.25	4.78	1.73	2.15 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> )	30 (20)
		70.55	9.87	9.14								
4б	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO	<u>72.94</u>	<u>10.36</u>	<u>8.01</u>	0.34	5.78	4.18	3.53	4.64	1.75	0.96 (6H, т, J=6.4, 2CH <sub>3</sub> ); 2.28-2.40 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> )	50 (33)
		72.88	10.57	7.73								
4с	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO	<u>74.50</u>	<u>10.89</u>	<u>6.98</u>	0.38	5.73	4.18	3.51	3.02	1.80	1.07 (12H, д, J=6.4, 4CH <sub>3</sub> ); 3.14 (2H, к, J=6.4, 2CH)	12
		74.59	11.08	6.69								
4д	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> NO	<u>75.55</u>	<u>11.54</u>	<u>6.04</u>	0.36	5.75	4.20	3.48	3.90	1.80	0.85 (6H, т, J=6.4, 2CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.50 (8H, м, 4CH <sub>2</sub> ); 2.25-2.60 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> N)	60 (20)
		75.89	11.47	5.90								
4е	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> NO	<u>77.01</u>	<u>11.64</u>	<u>5.39</u>	0.41	5.81	4.28	3.48	*	1.86	0.86 (12H, вырожд. т, 4CH <sub>3</sub> ); 1.20-1.75 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> ); 2.00-2.60 (6H, д, м, 2CH <sub>2</sub> N, 2CH)	56
		76.92	11.77	5.28								
4ф	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> NO	<u>78.91</u>	<u>11.02</u>	<u>5.16</u>	0.44	5.80	4.27	3.60	*	1.86	0.90-1.90 (20H, д, м, 10CH <sub>2</sub> ); 2.65-2.82 (2H, м, 2CHN)	50
		78.84	10.80	4.84								
4г	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO	<u>73.83</u>	<u>9.78</u>	<u>8.01</u>	0.45	5.80	4.23	3.52	1.85	2.75	1.60-1.90 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> ); 2.40-2.65 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> N)	35
		73.70	9.56	7.81								
4h	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO	<u>74.67</u>	<u>9.83</u>	<u>7.47</u>	0.42	5.85	4.30	3.41	1.87	2.33	1.35-1.70 (6H, два м, 3CH <sub>2</sub> ); 2.51 (4H, т, J=6.4, 2CH <sub>2</sub> N)	70
		74.57	9.97	7.25								
4и	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	<u>67.51</u>	<u>8.83</u>	<u>7.21</u>	0.39	5.82	4.28	3.42	2.60	1.83	2.30-2.55 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> N); 3.55-3.80 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> O)	40
		67.66	8.78	7.17								
4j	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	<u>75.29</u>	<u>10.41</u>	<u>6.94</u>	0.34	5.85	4.32	3.54	2.45	1.90	1.55-1.80 (8H, м, 4CH <sub>2</sub> ); 2.72 (4H, т, J=6.4, 2CH <sub>2</sub> N)	36
		75.31	10.21	6.74								
4к	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>72.51</u>	<u>7.38</u>	<u>9.57</u>	0.33	5.87	4.30	3.50	*	1.88	2.30-2.80 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> N); 3.30-3.90 (4H, м, 2CH <sub>2</sub> NCO); 7.30-7.50 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	40
		72.45	7.43	9.39								

\* Сигнал сильно уширен.



Отметим, что предложенная схема позволяет получать структуры, которые общепринятыми методами практически невозможно синтезировать. Третичные 1,3-диаминопропаны, несущие фурановый цикл, представляют интерес с точки зрения потенциальных биологически активных соединений широкого спектра действия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Bruker WM-250 (250 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  или ДМСО относительно ТМС; ИК спектры записаны на приборе Spesord M-80.

Синтез спирта 2 описан ранее [6]. Для элементного анализа соединения 1, 4, 8 перегоняли под давлением 0.5–1 мм рт. ст. из ворончатковой колбы при температуре бани 180–220 °С. Контроль за ходом реакции и чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент эфир–гексан–этилацетат–метанол, 3 : 2 : 1 : 1 с одной каплей конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , проявление парами иода, а также подкисленным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

$\alpha$ -(1,3-Бис- $N,N$ -диалкиламинопроп-2-ил)- $\beta$ -метилфураны (1a–k), 3-метил-6- $N,N$ -диалкиламиногекс-2-ен-4-ин-1-олы (4a–k), 2-(3-диалкиламинопроп-2-ен-2-ил)-3-метилфураны (5a,b), 3-метилгекса-2,4,5-триенол (6) и 3,8-диметилдека-2,8-диен-4,6-дин-1,10-диол (7). А. К раствору 0.55 г (6 ммоль) спирта 2, 0.45 г (15 ммоль) параформа и 12–13 ммоль соответствующего амина 3 в 15 мл диоксана добавляют 0.29–0.43 г (2–3 ммоль)  $\text{CuBr}$ . Смесь кипятят 1–3 ч до исчезновения исходного спирта, упаривают до 2/3–1/2 объема, выливают в 2 н.  $\text{HCl}$ ; нейтральные продукты экстрагируют эфиром (их обработку см. ниже).

К водному слою, содержащему аминокпродукты, добавляют водный аммиак до  $\text{pH} \sim 8$  и экстрагируют эфиром (3  $\times$  25 мл). Экстракт промывают насыщенным водным раствором  $\text{NaCl}$ , сушат  $\text{MgSO}_4$  и упаривают. Остаток – темное масло – растворяют в 1–2 мл гексана и разделяют на колонке (25  $\times$  2.5 см) с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюируя сначала петролейным эфиром, затем смесью петролейный эфир–эфир (10–50% по объему эфира), в условиях хроматографирования фурановые соединения имеют большую подвижность.

Элюаты диаминов, 1a,d,e,g,h,j и аминокспиртов 4a,b,d упаривают, перегоняют и получают чистые продукты. Элюаты диаминов 1b,c,f,i,k упаривают и повторно хроматографируют на силикагеле марки L 40/160, элюент – пентан и далее пентан–эфир

(10–20% по объему эфира). В случае продукта **1b** сначала выделяют 80 мг фурана **5a**, в виде масла.  $R_f \sim 0.8$ . Выход  $\sim 10\%$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1620, 1565, 1515, 1210. УФ спектр (EtOH): 263 нм (8400). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.03 (6H, т,  $J = 7$ ,  $2\text{CH}_3$ ); 2.17 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.55 (4H, к,  $J = 7$ ,  $2\text{CH}_2$ ); 3.4 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 5.35 (2H, ш. с,  $\text{CH}_2=$ ); 6.22 (1H, д,  $J = 1.2$ , 4-Н фурана); 7.27 (1H, д,  $J = 1.2$ , 5-Н фурана). Найдено, %: С 74.63; Н 9.95; N 7.31.  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 74.57; Н 9.91; N 7.25.

Аналогично в случае продукта **1f** выделяют 40 мг фурана **5b** в виде масла.  $R_f \sim 0.74$ . Выход  $\sim 6\%$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.00–1.35 (12H, м,  $6\text{CH}_2$  цикла); 1.65–1.80 (8H, м,  $4\text{CH}_2$  цикла); 2.50–2.65 (2H, м,  $2\text{CH}$ ); 2.18 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.55 (2H, ш. с,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 5.28 (1H, д,  $J = 1.2$ ,  $\text{CH}=\text{}$ ); 5.58 (1H, д,  $J = 1.2$ ,  $\text{CH}=\text{}$ ); 6.27 (1H, д,  $J = 1.2$ , 4-Н фурана); 7.28 (1H, д,  $J = 1.2$ , 5-Н фурана). Элюаты аминспиртов **4c, e–k** (выходы  $\sim 13$ – $24\%$ ) содержат небольшие примеси; дополнительную очистку не проводили.

Эфирный экстракт, содержащий нейтральные продукты, промывают последовательно насыщенными растворами  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ , сушат  $\text{MgSO}_4$  и эфир упаривают. Твердый осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из смеси этилацетат–метанол, 3 : 1, и получают 0.12 г ( $\sim 8\%$ ) диола **7**. Т. пл. 134–135 °С. ИК спектр: 2100  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.80 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ); 4.13 (4H, д,  $J = 6.4$ ,  $2\text{CH}_2\text{O}$ ); 5.96 (2H, т,  $J = 6.4$ ,  $2\text{CH}=\text{}$ ). Фильтрат хроматографируют на  $\text{SiO}_2$  (элюент пентан–эфир, 4:1) и получают 25 мг масла, содержащего весьма неустойчивый аллен **6**. ИК спектр: 1940  $\text{cm}^{-1}$ .

**3-Метил-6-N,N-диалкиламиногекс-2-ен-4-ин-1-олы (4a–k)**. Б. К раствору 5 ммоль спирта **2**, 10 ммоль параформа и каталитического количества ацетата меди в 15 мл диоксана добавляют 6 ммоль вторичного амина **3a–k**. Смесь кипятят 1.5–3 ч до исчезновения исходного соединения. Реакционную массу упаривают до 1/2 объема, подкисляют 2 н.  $\text{HCl}$  и экстрагируют эфиром ( $3 \times 25$  мл). Из экстракта по методике А выделяют продукты **4a–k**. Характеристики выделенных соединений приведены в табл. 3.

**2-(1-Диалкиламинометил-3-пиперидинопроп-2-ил)-3-метилфураны (8a,b)**. В. К раствору 5.0 ммоль аминспирта **4**, 3.7 ммоль параформа, 2–3 ммоль  $\text{CuBr}$  в 15 мл диоксана добавляют 6 ммоль вторичного амина **3b,d**. Смесь кипятят 1–2 ч до исчезновения исходного соединения **4**. Обработку реакционной смеси и выделение продуктов проводят по методике А. Характеристики полученных соединений **8a,b** приведены в табл. 1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. И. Смирская, К. Х. Нгуен, М. В. Мавров, Э. П. Серебряков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1198 (1987).
2. S. Searles, Y. Li, B. Nassim, R. M.-T. Lopes, P. T. Tran, P. Crabbe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 747 (1984).
3. R. Ahmad, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 3286 (1953).
4. M. Tramontini, *Synthesis*, 703 (1973).
5. *Химия азетиленовых соединений*, под ред. В. Ф. Кучерова, Химия, Москва, 1973, 326
6. K. Mori, M. Ohki, A. Sato, M. Matsui, *Tetrahedron*, **28**, 3739 (1972).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Москва 117913, Россия  
e-mail: nig@ioc.ac.ru

Поступило в редакцию 30.03.99  
После доработки 12.10.99