

1-Amino- und 1-Alkylamino-4-hydroxy-4-methyl-1-penten-3-one aus 2,2-Dimethyl-3(2H)-furanon

Jan Patjens, Paul Margaretha*

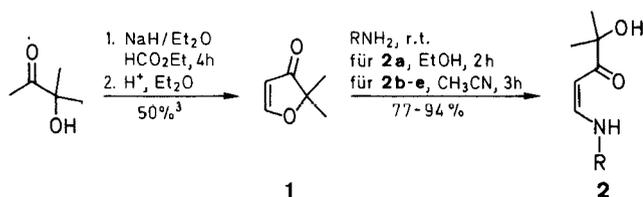
Institut für Organische Chemie der Universität, M. L. King Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Federal Republic of Germany

1-Amino- and 1-Alkylamino-4-hydroxy-4-methyl-1-penten-3-ones from 2,2-Dimethyl-3(2H)-furanone

1-Amino- and 1-alkylamino-4-hydroxy-4-methyl-1-penten-3-ones are obtained in good yield at room temperature from 2,2-dimethyl-3(2H)-furanone and ammonia or primary amines, respectively.

Enaminone stellen als vinyloge Carbonsäureamide interessante synthetische Zwischenstufen dar¹. Die an der C=C-Doppelbindung unsubstituierten Vertreter werden üblicherweise aus β -Ketoaldehyden, β -Chlorvinylketonen oder α,β -ungesättigten Alkinonen und Ammoniak beziehungsweise Aminen hergestellt². Wir berichten hier über einen neuen einfachen Zugang zu zusätzlich an C-4 Hydroxy-funktionalisierten β -Enaminoketonen.

Das synthetisch leicht zugängliche³ und inzwischen auch im Handel erhältliche⁴ 2,2-Dimethyl-3(2H)-furanon (**1**) reagiert als cyclischer Ketovinylether mit Ammoniak in



2	a	b	c	d	e
R	H	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	C ₆ H ₁₁	CH ₂ Ph

Tabelle 1. Ausbeuten, Physikalische und Spektroskopische Daten der Hydroxyenaminone **2**

Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp (°C) bp (°C)/ mbar	Summen- formel ^b	IR ^{c,d} ν (cm ⁻¹)	UV ^e λ_{\max} (nm) (log ϵ)	MS (70eV) <i>m/z</i> (%)
2a	77	79–80	C ₆ H ₁₁ NO ₂ (129.2)	^o 3400, 3300, 1640, 1520	291 (3.98)	129 (M ⁺ , 17), 70 (100)
2b	92	150/ 0.04	C ₉ H ₁₇ NO ₂ (171.3)	^o 3350, 1630, 1560	307 (4.01)	171 (M ⁺ , 10), 112 (100)
2c	94	55–56	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ (185.3)	^o 3400, 1630, 1560	307 (4.10)	185 (M ⁺ , 6), 126 (40), 70 (100)
2d	91	46–47	C ₁₂ H ₂₁ NO ₂ (211.3)	^o 3400, 1640, 1560	298 (4.14)	211 (M ⁺ , 9), 152 (100)
2e	84	200/ 0.04	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂ (219.3)	^o 3300, 1620, 1540	304 (4.01)	219 (M ⁺ , 6), 91 (100)

^a Kugelrohrföfen-Temperatur.

^b Alle Verbindungen ergaben zufriedenstellende Analysen: C \pm 0.24, H \pm 0.14, N \pm 0.16.

^c In KBr.

^d Film.

^e In CH₃CN.

Ethanol oder mit primären Aminen in Acetonitril bei Raumtemperatur selektiv und in guten Ausbeuten zu den Titelverbindungen **2** (Schema). Die Pentenon-Derivate **2** werden entweder destillativ oder durch Säulenchromatographie gereinigt. Bei der Reaktion von **1** mit dem sekundären Amin Diisopropylamin wurde das Edukt quantitativ zurückgewonnen. Aus den in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßten Daten, vor allem auf Grund der in den ¹H-NMR Spektren (Tab. 2) beobachteten ($J_{\text{H-1,H-2}} = 7.4\text{--}7.7$ Hz; $J_{\text{H-1,NH}} = 13.0$ Hz) Kopplungskonstanten⁵, geht hervor, daß die Verbindungen **2** ausschließlich in der angegebenen *cis-syn-cis* Konfiguration vorliegen. Auch nach Bestrahlung von **2** bei Raumtemperatur läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch kein *trans*-Isomeres nachweisen. Der Basispeak in den Massenspektren von **2a**, **2b** und **2d** entspricht dem durch (Aceton + H⁺)-Abspaltung aus M⁺ gebildeten Ion [RHN=CH–CH=C=O]⁺.

Die Möglichkeit, durch Dehydratisierung von **2**, Amino-substituierte Divinylketone herzustellen, um diese als funktionalisierte Heterodiene in [4+2]-Cycloadditionen einzusetzen, wird zur Zeit untersucht.

Tabelle 2. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopische Daten der Verbindungen **2**

Pro- dukt	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^a δ , <i>J</i> (Hz)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^b δ
2a	1.28 (s, 6H, CH ₃), 4.00 (s, OH), 5.08 (d, <i>J</i> = 7.6, H-2), 6.89 (m, H-1), 8.87 (NH ₂)	28 (q, CH ₃), 74 (s, C-4), 89 (d, C-2), 152 (d, C-1), 201 (s, C-3)
2b	1.28 (d, <i>J</i> = 7, 6H, CH(CH ₃) ₂), 1.36 (s, 6H, CH ₃), 3.49 (m, CH(CH ₃) ₂), 4.52 (OH), 5.09 (d, <i>J</i> = 7.4, H-2), 6.90 (dd, <i>J</i> = 7.4, 13.0, H-1), 9.60 (NH)	23, 27 (q, CH ₃), 49 (d, CH(CH ₃) ₂), 73 (s, C-4), 86 (d, C-2), 150 (d, C-1), 200 (s, C-3)
2c	1.33 (s, 9H, C(CH ₃) ₃), 1.36 (s, 6H, CH ₃), 4.38 (OH), 5.11 (d, <i>J</i> = 7.7, H-2), 7.04 (dd, <i>J</i> = 7.7, 13.0, H-1), 9.50 (NH)	28, 30 (q, CH ₃), 52 (s, C(CH ₃) ₃), 73 (s, C-4), 86 (d, C-2), 150 (d, C-1), 201 (s, C-3)
2d	1.34 (s, 6H, CH ₃), 1.40–2.01 (m, 10H, CH ₂), 3.09 (m, CHN), 4.32 (OH), 5.05 (d, <i>J</i> = 7.7, H-2), 6.91 (dd, <i>J</i> = 7.7, 13.0, H-1), 9.50 (NH)	24, 25 (t, CH ₂), 27 (q, CH ₃), 33 (t, CH ₂), 56 (d, NCH), 72 (s, C-4), 86 (d, C-2), 152 (d, C-1), 200 (s, C-3)
2e	1.37 (s, 6H, CH ₃), 4.28 (OH), 4.40 (d, <i>J</i> = 6.2, 2H, CH ₂), 5.15 (d, <i>J</i> = 7.6, H-2), 6.89 (dd, <i>J</i> = 7.6, 13.0, H-1), 7.30 (m, 5H _{arom}), 9.85 (NH)	27 (q, CH ₃), 52 (t, CH ₂), 73 (s, C-4), 87 (d, C-2), 126, 127, 128 (d, CH _{arom}), 137 (s, C _{arom}), 154 (d, C-1), 202 (s, C-3)

^a 400 MHz.

^b 100.63 MHz.

1-Amino-4-hydroxy-4-methyl-1-penten-3-on (2a):

2,2-Dimethyl-3(2*H*)-furanon (**1**; 1.12 g, 10 mmol) wird bei r. t. 2 h mit NH₃ gesättigtem EtOH (10 mL) gerührt. Die Lösung wird eingeeengt und der zurückbleibende leicht gelbe Feststoff durch Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 19:1) und anschließendem Umkristallisieren aus Ethylacetat gereinigt. Ausbeute: 1 g (77%).

C₆H₁₁NO₂ Ber. C 55.80 H 8.58 N 10.84
(129.2) Gef. 55.74 8.55 10.87

1-Alkylamino-4-hydroxy-4-methyl-1-penten-3-one (2b–e); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von **1** (10 mmol) und dem entsprechenden Amin (10 mmol) in CH₃CN (10 mL) wird 3 h bei r. t. gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand wie oben

angegeben chromatographiert. Verbindungen **2b** und **2e** (Öl) werden durch Kugelrohrdestillation, **2c** und **2d** durch Umkristallisieren aus Et₂O analysenrein erhalten.

Received: 8 September 1989; revised: 4 January 1990

- (1) Übersichtsartikel:
Greenhill, J. V. *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 6, 277.
- (2) Mayer, D.; in *Houben-Weyl, VII/2c*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, 2309.
- (3) Margaretha, P. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4891.
- (4) Aldrich Chemical Company.
- (5) Huisgen, R.; Herbig, K.; Siegl, A.; Huber, H. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2526.