

## ПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,3-ДИКЕТОНОВ И ЭТИЛАЦЕТОАЦЕТАТА К МОНОЗАМЕЩЕННЫМ ЦИАНАМИДАМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ НИКЕЛЯ

А. С. Шестаков, М. В. Рубцов, С. С. Чертов, М. А. Потапов, Д. М. Точиллов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 30.08.2018 г.

**Аннотация.** Известно, что взаимодействие  $\beta$ -дикарбониллов с нитрилами в присутствии комплексов переходных металлов приводит к образованию связи углерод-углерод. Работа посвящена синтезу новых N,N-ацеталей диацетилкетенов и этоксиацетилкетенов реакцией 1,3-дикетонов и этилацетоацетата с монозамещенными цианамидами. В присутствии 5 мол.% Ni(acac)<sub>2</sub> присоединение  $\beta$ -дикарбонильных соединений (ацетилацетон, этилацетоацетат, 1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион, 1-(4-метоксифенил)бутан-1,3-дион, 1,3-ди-*p*-толилпропан-1,3-дион) к цианамидам (фенилцианамид, бензоилцианамид) гладко проходит в кипящем ТГФ или толуоле (реакцию ацетилацетона с 4,6-диметилпиримидин-2-илцианамидом проводили в избытке ацетилацетона). Выходы образующихся N,N-ацеталей диацетилкетенов и этоксиацетилкетенов составляют 30-70%. Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и анализом методом ВЭЖХ-МС. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сняты при 500 МГц на приборе Bruker DRX-500 при 20-30 °С в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. ИК спектры получены методом нарушенного полного внутреннего отражения на приборе Bruker Vertex 70. Хроматографический анализ осуществлен на хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ и масс-детектированием. В качестве детектора масс применен времяпролетный детектор Agilent 6230 TOF LC/MS, ионизация электрораспылением.

Структуре образующихся соединений соответствует характерный набор полос поглощения в характеристической области ИК-спектров. В области 2900-3500 см<sup>-1</sup> расположены полосы поглощения свободных и образующих водородные связи групп NH. В области 1570-1680 см<sup>-1</sup> расположены полосы поглощения амидной группы, связей C=O и C=C.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H структуре полученных соединений соответствует характерный набор синглетов протонов NH в области слабого поля. Для ряда полученных соединений возможно существование *E*- и *Z*-изомеров. Согласно данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H для соединений в растворе ДМСО изомеры претерпевают быстрые взаимные превращения.

Данные ВЭЖХ-МС свидетельствуют об отсутствии значительного количества примесей в большинстве образцов. Масс-спектры полученных соединений содержат, как правило, сигнал M+1 с максимальной интенсивностью.

Механизм катализа заключается, по-видимому, в вытеснении лиганда в ацетилацетонате никеля  $\beta$ -дикарбонильным соединением и активации его мостикового атома углерода в образующемся комплексном соединении. Дальнейшая перестройка комплекса приводит к образованию координационной связи между атомом никеля и «нитрильным» атомом азота, что приводит к образованию устойчивой углерод-углеродной связи.

**Ключевые слова.** Цианамиды, 1,3-дикетоны, этилацетоацетат, ацетилацетонат никеля, кетенаминали, катализ соединениями никеля.

Известно, что взаимодействие  $\beta$ -дикарбониллов с нитрилами в присутствии комплексов переходных металлов приводит к образованию связи углерод-углерод [1]. Как оказалось, в роли соединения, содержащего нитрильную группу, может

выступать цианамид [2-4] и его монозамещенные производные: фенилцианамид [5,6], бензоилцианамид [4-7], 4,6-диметилпиримидин-2-илцианамид [6]. В реакцию вступают структурные аналоги цианамидов – карбодиимиды [8], ароилацетонитрилы [9,10], N-цианоамидины [11,12], дициандиамида [13] и производные линейных

© Шестаков А. С., Рубцов М. В., Чертов С. С., Потапов М. А., Точиллов Д. М., 2019

$\beta$ -дикарбонилы: диэтиловый эфир ацетон-1,3-дикарбоновой кислоты [4,12], диаминометилденные производные  $\beta$ -кетосульфонов [14]. При использовании (бензимидазол-2-ил)цианамида реакция не останавливается на стадии образования кетенаминалей, как в случае с вышечисленными цианамидами [2-7], а приводит к образованию функциональнозамещенных пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов [15-17]. Если в случае линейных  $\beta$ -дикарбонилы можно говорить о катализе ацетилацетонатом никеля, то циклические  $\beta$ -дикарбонилы реагируют с цианамидами в присутствии промотирующих количеств ацетата [18-21] и ацетилацетоната никеля [22]. При всем обилии экспериментального материала круг линейных  $\beta$ -дикарбонилы ограничен 4-5 соединениями. Представляло интерес расширить число используемых в этой реакции дикетон и изучить структуру получаемых кетенаминалей.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Контроль за чистотой синтезированных соединений и ходом реакции осуществлялся методом ТСХ на пластинках Merck UV-254 (элюент хлороформ-метанол, 20:1). Проявление хроматограмм проводилось в УФ свете и парах йода. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP30. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты при 500 МГц на приборе Bruker DRX-500 при 20-30 °С в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Химические сдвиги даны в единицах м.д. ( $\delta$ ) по отношению к ТМС. ИК спектры получены методом нарушенного полного внутреннего отражения на приборе Bruker Vertex 70. Хроматографический анализ полученных соединений осуществлен на хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ и масс-детектированием. В качестве детектора масс применен времяпролетный детектор Agilent 6230 TOF LC/MS, ионизация электрораспылением. Градиентное элюирование: ацетонитрил-вода (0.1 % муравьиной кислоты), скорость потока 0.4 мл/мин. Программное обеспечение для сбора и обработки результатов исследования – MassHenter Workstation/Data Acquisition V.06.00.

### Общая методика синтеза кетенаминалей

2.5 ммоль цианамида растворяли в 6 мл соответствующего растворителя (в случае фенилцианамида **1** толуол, в случае бензоилцианамида **2** ТГФ, 4,4-диметилпиримидин-2-ил цианамид **3** взаимодействовал с 4-х кратным избытком ацетилацетона), добавляли 2.5 ммоль дикетона (ацетилацетон **4**, этилацетоацетат **5**, 1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион **6**, 1,3-ди(*n*-толил)пропан-1,3-дион

**7** и 1-(4-метоксифенил)бутан-1,3-дион **8**) и 0.25 ммоль ацетилацетоната никеля. Полученную смесь кипятили в течение 2-3 часов. В случае фенилцианамида смесь фильтровали через  $\text{SiO}_2$ , элюент  $\text{CHCl}_3$ , в остальных случаях отфильтровывали от темно-красного осадка никелевого комплекса. Упаривали фильтрат на роторном испарителе, остаток перекристаллизовывали из смеси  $\text{Et}_2\text{O}$ -гексан (в случае продуктов взаимодействия фенилцианамида) или изопропанола (в случае продуктов взаимодействия бензоилцианамида). Продукт взаимодействия 4,6-диметилпиримидин-2-ил цианамида и ацетилацетона перекристаллизовывали в растворе изопропанола и ДМФА.

### 3-(Амино((4,6,-диметилпиримидин-2-ил)амино)метил)пентан-2,4-дион (**11a**)

Бесцветные кристаллы (38 %).  $T_{\text{пл}}$  162-163 °С (Лит. 172-173 °С [6]). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3178, 2800-3100, 1598, 1521, 1430, 1365, 1345, 1298.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  2.40 (с, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 2.42 (с, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 7.00 (с, 1H,  $\text{H}_{\text{пиримид}}$ ), 10.28 (с, 1H, NH), 10.98 (с, 1H, NH), 13.81 (с, 1H, NH). ВЭЖХ-МС: RT=2.502 мин. (97.07 %), масс-спектр: 249 (100), 207 (58), 124 (16).

### Этил-2-(амино(фениламино)метил)-3-оксобутаноат (**11b**)

Бесцветные кристаллы (34 %).  $T_{\text{пл}}$  54-55 °С (Лит. 44-45 °С [6]). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3411, 3047, 2982, 2935, 1634, 1605, 1584, 1553, 1498, 1475, 1451, 1422.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  1.27 (3H, т,  $J=7.11$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 4.16 (2H, к,  $J=7.11$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.11 (1H, уш.с., NH), 7.21-7.29 (3H, м,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.42-7.46 (2H, м,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 9.80 (1H, уш.с., NH), 12.61 (1H, с, NH). ВЭЖХ-МС: RT=4.087 мин. (94.08 %), масс-спектр: 249 (65), 203 (100), 144 (28).

### 2-(Амино(фениламино)метил)-1,3-ди(*n*-толил)пропан-1,3-дион (**11c**)

Бесцветные кристаллы (32 %).  $T_{\text{пл}}$  89-90 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3458, 2923, 2848, 2362, 1630, 1572, 1353.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  2.11 (6H, с,  $2\text{CH}_3$ ), 6.87 (4H, д,  $J=8.03$  Гц,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.18 (4H, д,  $J=8.03$  Гц,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.33 (1H, т,  $J=7.41$  Гц,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.41 (2H, д,  $J=7.52$  Гц,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.42 (1H, уш.с., NH), 7.50 (2H, т,  $J=7.42$  Гц,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 9.79 (1H, уш.с., NH), 12.29 (1H, с, NH). ВЭЖХ-МС: RT=6.522 мин. (98.06 %), масс-спектр: 371 (100), 354 (7), 119 (6).

### Этил-2-(амино(бензамидо)метил)-3-оксобутаноат (**11d**)

Бесцветные кристаллы (30.3%).  $T_{\text{пл}}$  83-84 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3345, 3169, 2979, 1675,

1647, 1615, 1599, 1518, 1476. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 1.28 (3H, т, *J*=7.12 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.35 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 4.21 (2H, к, *J*=7.14 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.65 (2H, т, *J*=7.7 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.73 (1H, т, *J*=7.6 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.96 (2H, д, *J*=7.6 Гц, H<sub>аром.</sub>), 9.71 (1H, с, NH<sub>2</sub>), 10.90 (1H, уш.с., NH<sub>2</sub>), 15.11 (1H, уш.с., NH). ВЭЖХ-МС: RT=6.117 мин. (93.74 %), масс-спектр: 277 (100), 231 (97), 105 (71).

***N*-(1-амино-2-(4-метилбензоил)-3-оксо-3-(*n*-толил)проп-1-ен-1ил)бензамид (11e)**

Бесцветные кристаллы (41%). T<sub>пл</sub> 169-170 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3355, 2800-3100, 2360, 1681, 1650, 1593, 1529. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 2.15 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>), 6.92 (4H, д, *J*=8.06 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.23 (4H, д, *J*=8.10 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.68 (2H, т, *J*=7.40 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.76 (1H, т, *J*=7.35 Гц, H<sub>аром.</sub>), 8.06 (2H, д, *J*=7.29 Гц, H<sub>аром.</sub>), 9.63 (1H, с, NH<sub>2</sub>), 10.11 (1H, с, NH<sub>2</sub>), 14.34 (1H, с, NH). ВЭЖХ-МС: RT=7.582 мин. (80.14 %), масс-спектр: 399 (100), 263 (3), 119 (8).

***N*-(1-амино-2-(4-метоксибензоил)-3-оксобут-1-ен-1ил)бензамид (11f)**

Бесцветные кристаллы (31%). T<sub>пл</sub> 87-88 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 1.72 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 3.86 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 7.03(2H, д, *J*=8.63 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.58 (2H, т, *J*=7.60 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.66 (1H, т, *J*=7.57 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.74 (2H, д, *J*=7.32 Гц, H<sub>аром.</sub>), 8.00 (2H, д, *J*=8.70 Гц, H<sub>аром.</sub>), 9.55 (1H, с, NH), 10.00 (1H, уш.с., NH), 14.68 (1H, уш.с., NH). ВЭЖХ-МС: RT=5.882 мин. (98.73 %), масс-спектр: 339 (100), 231 (3), 135 (59).

**(*Z*)-*N*-(1-амино-3-оксо-2(тиофен-2-карбонил)бут-1-ен-1-ил)бензамид (11g)**

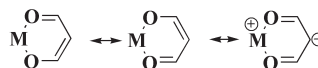
Бесцветные кристаллы (72%). T<sub>пл</sub> 85-86 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 1.90 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 7.18 (1H, д, *J*=8.65, H<sub>тиен.</sub>), 7.50 (1H, д, *J*=8.70, H<sub>тиен.</sub>), 7.71 (2H, т, *J*=7.43 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.75 (1H, т, *J*=7.44 Гц, H<sub>аром.</sub>), 7.95-8.02 (3H, м, H<sub>тиен.</sub>, H<sub>аром.</sub>), 9.50 (1H, с, NH), 9.60-9.70 (1H, уш.с., NH), 14.40 (1H, уш.с., NH). ВЭЖХ-МС: RT=5.594 мин. (80.90 %), масс-спектр: 315 (100), 273 (28), 231 (12), 105 (28).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

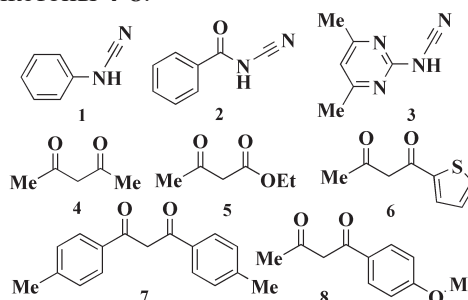
Вследствие ненасыщенного характера связи C≡N в цианогруппе наиболее распространенными для этого типа соединений являются реакции присоединения. Из-за различия в электроотрицательности атомов азота и углерода электронная плотность на атоме азота в цианогруппе выше, чем на атоме углерода, поэтому реакции присоединения протекают как с электрофильными, так и нуклеофильными реагентами. Присоединение нуклеофильных реагентов к цианамидам протека-

ет труднее, чем присоединение электрофильных реагентов, и, как правило, оно осуществляется в присутствии катализаторов.

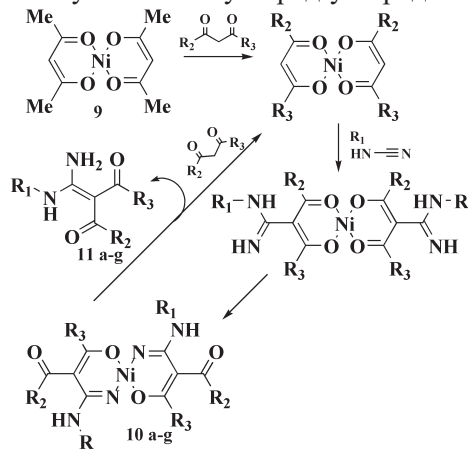
Достаточно хорошо известно присоединение к электрофильному атому углерода цианамидной группы N-нуклеофилов и, в меньшей степени, S- и O-нуклеофилов. Комплексообразование иона переходного металла с β-дикарбонильным соединением приводит к формированию эффективного C-нуклеофила.



В работе были использованы цианамиды **1-3** и 1,3-дикетоны **4-8**.



Взаимодействие цианамидов с 1,3-дикетонами в присутствии ацетилацетоната никеля приводит к соответствующим кетенаминалям. Механизм катализа заключается, по-видимому, в вытеснении лиганда в ацетилацетонате никеля находящимся в избытке β-дикарбонильным соединением и активации его мостикового атома углерода в образующемся комплексном соединении. Дальнейшая перестройка комплекса приводит к образованию координационной связи между атомом никеля и «нитрильным» атомом азота, что приводит к образованию устойчивой углерод-углеродной связи.



10,11: R<sub>1</sub>=4,6-диметилпиримидин-2-ил, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=Me (a); R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=OEt (b); R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=4-толил (c); R<sub>1</sub>=Bz, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=OEt (d); R<sub>1</sub>=Bz, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=4-толил (e); R<sub>1</sub>=Bz, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=4-MeOPh (f); R<sub>1</sub>=Bz, R<sub>2</sub>=Me, R<sub>3</sub>=тиенил (g).

В результате был получен ряд кетенаминалей **11a-g**. Структура и чистота полученных

соединений доказана методами ЯМР  $^1\text{H}$ -, ИК-спектроскопии и ВЭЖХ-МС.

В ИК-спектрах кетенаминалей **11b,c**, содержащих группу PhNH, наряду с полосой поглощения свободной NH в области 3410-3460  $\text{cm}^{-1}$  содержатся полосы поглощения в области 2900-3100  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям связи N-H, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей с двумя C=O группами. В соединениях **11d-g** происходит образование трех внутримолекулярных водородных связей, при этом наиболее высокочастотные полосы 3340-3360  $\text{cm}^{-1}$  следует приписать поглощению более слабой водородной связи N-H...O=C(Ph), а широкие размытые полосы в области 3000-3200 характеризуют остальные NH, связанные с ацильными (этоксикарбонильной) группами. Полосы поглощения 1670-1680  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах соединений **11d-e** соответствуют колебаниям амидной группы, а полосы в области 1570-1650  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям C=O и C=C в составе сопряженных связей кетенаминаля. ИК-спектр соединения **11a** обнаруживает интенсивную полосу поглощения при 3178  $\text{cm}^{-1}$  (группа NH, связанная с пиримидиновым циклом), широкую полосу низкой интенсивности с максимумом при 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$  и полосу поглощения CO в области 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Для соединения **11d** был выделен промежуточный комплекс **10d** с никелем. При сравнении его ИК-спектра с ИК-спектром целевого кетенаминаля **11d** обращает на себя внимание смещение полосы поглощения N-H с 3345  $\text{cm}^{-1}$  для итогового кетенаминаля до 3252  $\text{cm}^{-1}$  для координированного с никелем. В случае комплекса возрастает интенсивность полосы поглощения 1610  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей колебаниям C=O и C=C.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах соединений **11b,c** наблюдается слабополюный синглет протона PhNH в области 12.3-12.6 м.д. и два уширенных сигнала протонов NH<sub>2</sub> в области 7.2-7.7 м.д. и 9.7-9.9 м.д. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах кетенаминалей **11d-g** присутствует узкий (**11e**), уширенный (**11f,g**) синглет или широкий сигнал (**11d**) амидного протона, четкий синглет 9.5-9.7 м.д. протона группы NH<sub>2</sub>, образующего водородную связь с ацильными (этоксикарбонильной) группами и уширенный синглет 9.9-11.0 м.д. протона (четкий синглет 10.11 м.д. для симметричного **11e**), образующего водородную связь с амидной карбонильной группой. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения **11a** наблюдаются два синглета 2.40 и 2.42 м.д., соответствующие четырем попарно симметричным метильным группам, синглет 7.00 м.д. пи-

римидинового протона и три синглета 10.28, 10.98 и 13.81 м.д., соответствующих протонам NH, при этом слабополюный синглет относится к иминовой группе связанной с пиримидиновым циклом, сигнал 10.28 относится к протону NH<sub>2</sub>, образующему водородную связь с группой C=O, а сигнал 10.98 следует отнести к протону NH<sub>2</sub>, образующему водородную связь с эндоциклическим атомом азота пиримидинового цикла.

Для соединений **11b**, **11d**, **11f** и **11g** возможно существование *E*- и *Z*-изомеров, способных к взаимопревращению. Действительно, двойной характер связи C=C существенно уменьшен вследствие ярко выраженного *p*- $\pi$  сопряжения. Структура может быть закреплена внутримолекулярными водородными связями, однако съемка спектров в ДМСО, способном разрывать внутримолекулярные водородные связи, приводит к тому, что удвоения сигналов NH протонов не наблюдается.

Данные ВЭЖХ-МС свидетельствуют об отсутствии значительного количества примесей в большинстве образцов. Масс-спектр, соответствующий основному пику на хроматограмме, содержит, как правило, сигнал M+1 с максимальной интенсивностью. Так на хроматограмме ВЭЖХ-МС соединения **11a** выделяется пик со временем удержания 2.502 мин, соответствующий 97% чистоте вещества. Минорный пик, судя по массе, соответствует дезацетилированному продукту, составляющему 1.5%. В масс-спектре наряду с сигналом протонированного молекулярного иона 249 (ионизация – ESI), наблюдаются сигналы 206 и 124, соответствующие дезацетилированному продукту и 4,6-диметил-2-аминопиримидиновому фрагменту.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействием монозамещенных цианамидов с 1,3-дикетонами и этилацетоацетатом в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната никеля получен ряд (в том числе ранее неизвестных) кетенаминалей. Структура полученных соединений установлена методами ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопии и ВЭЖХ-МС.

*Результаты исследований методом ИК-спектроскопии и ВЭЖХ-МС получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corain B., Basato M., Veronese A.C. // J. Mol. Catal. 1993. Vol.81, pp. 133-155.
2. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 1431-1434.

3. Дорохов В.А., Демьянец З.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1993. № 2. С. 419-420.
4. Презент М.А., Дорохов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 5. С. 1304-1306.
5. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф., Демьянец З.К., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 1683-1684.
6. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф., Демьянец З.К., Бочкарева М.Н., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1806-1812.
7. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф., Бочкарева М.Н., Курелла М.Г., Воронцова Л.Г., Львов С.В., Чижев О.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 5. С. 1134-1138.
8. Дорохов В.А., Комков А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 3. С. 645-649.
9. Дорохов В.А., Васильев А.В., Баранин С.В., Афанасьев О.В., Ворушилов А.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 8. С. 1422-1425.
10. Дорохов В.А., Баранин С.В., Ягодкин А.Ю., Богданов В.С., Демьянец З.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 11. С. 2295-2296.
11. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф., Комков А.В., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 1. С. 145-149.
12. Комков А.В., Дорохов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 11. С. 2212-2214.
13. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф., Комков А.В., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 1. С. 159-164.
14. Воронкова В.А., Баранин С.В., Презент М.А., Васильев Л.С., Дорохов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 10. С. 1887.
15. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 2. С. 458-459.
16. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф., Демьянец З.К. // Химия гетероциклических соединений. 1987. № 10. С. 1424.
17. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф., Демьянец З.К., Бочкарева М.Н., Богданов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 11. С. 2600-2608.
18. Дорохов В.А., Гордеев М.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 5. С. 1211-1212.
19. Презент М.А., Богданов В.С., Дорохов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 9. С. 1701-1703.
20. Презент М.А., Богданов В.С., Дорохов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2815.
21. Рубан С.В., Презент М.А., Баранин С.В., Дорохов В.А., Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 10. С. 2191-2195.
22. Шестаков А.С., Шихалиев Х.С., Рыбаков А.В., Гусакова Н.В. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация 2003. № 2. С. 86-90.

*Воронежский государственный университет*  
\*Шестаков А. С., д.х.н., заведующий кафедрой  
высокомолекулярных соединений и коллоидной химии  
E-mail: shestakov@chem.vsu.ru

*Рубцов М. В., студент*

*Чертов С. С., студент*

*Потанов М. А., студент*

*Тоχιлов Д. М., студент*

*Voronezh State University*  
\*Shestakov A. S., PhD., DSci., Head of high  
molecular compounds and colloid chemistry dept.  
E-mail: shestakov@chem.vsu.ru

*Rubtsov M. V., student*

*Chertov S. S., student*

*Potapov M. A., student*

*Tochilov D. M., student*

## THE ADDITION OF 1,3-DIKETONES AND ETHYLACETOACETATE TO MONOSUBSTITUTED CYANAMIDES CATALYSED BY NICKEL ACETYLCETONATE

A. S. Shestakov, M. V. Rubtsov, S. S. Chertov, M. A. Potapov, D. M. Tochilov

*Voronezh State University*

**Abstract.** It is known that the coupling of  $\beta$ -dicarbonyls with nitriles in the presence of transition metal complexes leads to the formation of a carbon-carbon bond. In the present work we endeavored to synthesize new diacylketenes and etoxyacetylketenes N,N-acetals by the reaction of 1,3-diketones and ethylacetoacetate with monosubstituted cyanamides. The addition of  $\beta$ -dicarbonyl compounds (acetylacetone, eth-

ylacetoacetate, 1-(thiophen-2-yl)butane-1,3-dione, 1-(4-methoxyphenyl)butane-1,3-dione, 1,3-di-*p*-tolylpropane-1,3-dione) to phenylcyanamide and benzoylcyanamide proceeded smoothly in boiling THF or toluene in the presence of 5 mole % Ni(acac)<sub>2</sub> (reaction of acetylacetone with 4,6-dimethylpyrimidine-2-yl cyanamide was carried out using an excess of acetylacetone). The yield of diacylketenes and etoxyacetylketenes N,N-acetals was 30-70%. The structures of all synthesized compounds were confirmed by means of IR and <sup>1</sup>H NMR spectra and data of HPLC-MS analysis. <sup>1</sup>H NMR spectra were obtained at 500 MHz on the instrument Bruker DRX-500 at 20 to 30 °C, in DMSO-d<sub>6</sub>. IR ATR spectra were obtained on the instrument Bruker Vertex 70. Chromatographic analysis was carried out on the Agilent 1260 Infinity chromatograph with UV and mass detection (ESI). The TOF detector Agilent 6230 LC/MS was used as a mass detector.

The structure of the resulting compounds corresponds to a characteristic set of absorption bands in the IR spectra. The absorption bands of NH groups with and without hydrogen bonds are observed in the range 2900-3500 cm<sup>-1</sup>. Absorption bands of the amide, carbonyl and olefin groups are observed in the region of 1570-1680 cm<sup>-1</sup>.

A characteristic set of NH singlets in the weak field range is observed in the NMR <sup>1</sup>H spectra for the obtained compounds. *E*- and *Z*-isomers are possible for some of the obtained compounds. These isomers undergo rapid mutual conversion in a solution of DMSO according to NMR <sup>1</sup>H spectroscopy data.

Amounts of impurities are negligible in most samples according to HPLC-MS data. The mass spectra of the obtained compounds contain, as a rule, the M<sup>+</sup> signal with the maximum intensity.

The mechanism of catalysis is, apparently, in the displacement of the ligand in nickel acetylacetonate by β-dicarbonyl compound and activation of its bridging carbon atom in the resulting complex compound. Further restructuring of the complex leads to the formation of a coordination bond between the nickel atom and the nitrogen atom of the C≡N group. This leads to the formation of a stable carbon-carbon bond.

**Keywords:** Cyanamides, 1,3-diketones, ethylacetoacetate, nickel acetylacetonate, ketene amins, catalysis by nickel compounds.

## REFERENCES

1. Corain B., Basato M., Veronese A.C., J. Mol. Catal., 1993, Vol.81, pp. 133-155.
2. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Bogdanov V.S., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1988, Vol. 37, No. 6, pp. 1265–1267.
3. Dorokhov V.A., Dem'yanets Z.K., Russ. Chem. Bull., 1993, Vol. 42, No. 2, pp. 384–385.
4. Prezent M.A., Dorokhov V.A., Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 2005, Vol. 54, No. 5, pp. 1343–1345.
5. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Dem'yanets Z.K., Bogdanov V.S., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1987, Vol. 36, No. 7, p. 1564.
6. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Dem'yanets Z.K., Bochkareva M.N., Bogdanov V.S., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1989, Vol. 38, No. 8, pp. 1654-1659.
7. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Bochkareva M.N., Kurella M.G., Vorontsova L.G., L'vov S.V., Chizhov O.S., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1989, Vol. 38, No. 5, pp. 1029-1034.
8. Dorokhov V.A., Komkov A.V., Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 2004, Vol. 53, No. 3, pp. 676–680.
9. Dorokhov V.A., Vasilyev A.V., Baranin S.V., Afanas'ev O.V., Vorushilov A.S., Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 2002, Vol. 51, No. 8, pp. 1545–1548.
10. Dorokhov V.A., Baranin S.V., Yagodkin A.Yu., Bogdanov V.S., Dem'yanets Z.K., Russ. Chem. Bull., 1995, Vol. 44, No. 11, p. 2201.
11. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Komkov A.V., Bogdanov V.S., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1990, Vol. 39, No. 1, pp. 130-134.
12. Komkov A.V., Dorokhov V.A., Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 2007, Vol. 56, No. 11, pp. 2290–2292.
13. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Komkov A.V., Bogdanov V.S., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1991, Vol. 40, No. 1, pp. 142-147.
14. Voronkova V.A., Baranin S.V., Prezent M.A., Vasilyev A.V., Dorokhov V.A., Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 2010, Vol. 59, No. 10, pp. 1937–1945.
15. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1987, Vol. 36, No. 2, p. 418.
16. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Dem'yanets Z.K., Chem. Heterocyclic Compd., 1987, Vol. 23, No.10, pp. 1147-1148.
17. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Dem'yanets Z.K., Bochkareva M.N., Bogdanov V.S., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1990, Vol. 39, No. 11, pp. 2354-2362.
18. Dorokhov V.A., Gordeev M.F., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1989, Vol. 38, No. 5, pp. 1104-1105.
19. Prezent M.A., Bogdanov V.S., Dorokhov V.A., Russ. Chem. Bull., 1997, Vol. 46, No. 9, pp. 1624–1626.
20. Prezent M.A., Bogdanov V.S., Dorokhov V.A., Russ. Chem. Bull., 1996, Vol. 45, No. 11, pp. 2671–2672.
21. Ruban S.V., Prezent M.A., Baranin S.V., Dorokhov V.A., Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 2013, Vol. 62, No. 10, pp. 2191–2195.
22. Shestakov A.S., Shikhaliyev Kh.S., Rybakov A.V., Gusakova N.V., Proceeding of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy, 2003, No. 2, pp. 86-90.