

## واکنش انامینوکتونهای متقارن و نامتقارن با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) و دی ترسیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات (D-tBAD)

شهرام مرادی دهقی\* / فاطمه آذرخشی\*\*

فرناز محمدی گلچین\*\*\* / کبری رستمی\*\*\*\*

### چکیده

در این سنتز، ابتدا از اثر آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک بر  $\beta$ -دی‌کتون‌های متقارن و نامتقارن انامینون به دست می‌آید و مرحله دوم شامل واکنش انامینون‌های سنتز شده با ترکیب‌های فعال کم‌الکترونی دی‌متیل‌استیلن دی‌کربوکسیلات و دی‌ترسیو بوتیل‌استیلن دی‌کربوکسیلات می‌باشد.

### کلیدواژه

آمین، انامینون، دی‌متیل‌استیلن دی‌کربوکسیلات، دی‌ترسیو بوتیل‌استیلن دی‌کربوکسیلات،  $\beta$ -دی‌کتون.

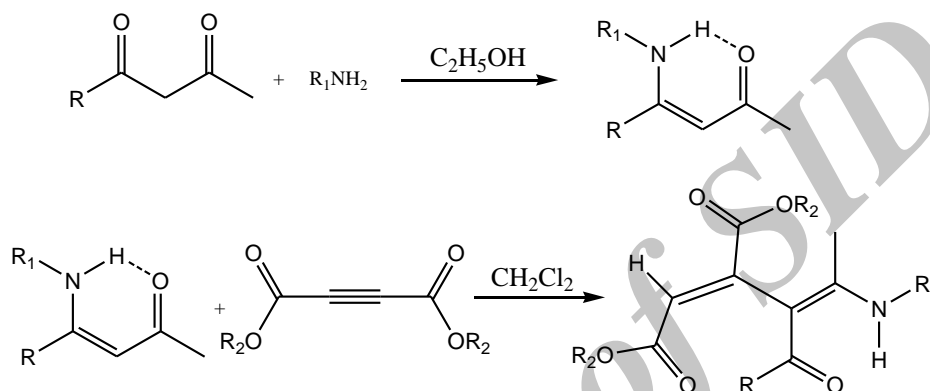
---

\* عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد، تهران- شمال.  
\*\* دانشجوی دکتری شیمی، دانشگاه آزاد واحد اراک.  
\*\*\* مدرس دانشگاه جامع علمی - کاربردی تهران.  
\*\*\*\* مدرس دانشگاه غیرانتفاعی، واحد قزوین.



## نتیجه گیری

انامینون‌های حاصل از چهار آمین اول با واکنشگر دی - متیل استیلن دی کربوکسیلات و سایر انامینون‌ها با واکنشگر دی ترسیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات وارد واکنش می‌شوند که واکنش‌های انجام شده به شرح زیر می‌باشند:



R= Me, OMe, Ph

R<sub>1</sub>= n-Propyl, Benzyl, Allyl, n-Buthyl, Me, C(Me)<sub>2</sub>, Phenyl, Cyclohexyl, Diphenyl

R<sub>2</sub>= Me, t -Bu

شکل ۲

## بخش تجربی

آنالیز عنصری برای C, H, N توسط CHN-Heraeus O-Rapid انجام شد.

طیف IR توسط دستگاه IR-Heraeus Shimadzu 460 ثبت گردید.

طیف جرمی توسط دستگاه FINNIGANMAT 8430 با پتانسیل یونش 70 eV ثبت شد.

طیف NMR در 300 (<sup>1</sup>H) and 75 (<sup>13</sup>C) MHz توسط دستگاه Bruker Avance DPX-300 MHz با حلال CDCl<sub>3</sub> به دست آمد.

در این تحقیق، سعی بر آن بوده است که از روشی ساده و آسان جهت تهیه انامینون - که مهم‌ترین حد واسط جهت تشکیل هتروسیکل‌هاست - استفاده شود. این روش مزیت‌هایی دارد که نسبت به روش‌های دیگر تهیه انامینون حائز اهمیت است؛ از آن جمله است: واکنش به آسانی انجام می‌گیرد، واکنش در دمای اطاق قابل انجام است، کاتالیزگر و اسید لوویس لازم نیست، واکنش با آمین نوع اول و دوم انجام می‌گیرد، نیازی به خالص‌سازی انامینون‌های حاصله نیست، دسترسی آسان به حلال، کوتاه بودن زمان واکنش، بازده مطلوب محصولات.

( $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3426 (N-H), 3000 (=C-H), 2948 (C-H), 1610 (C=O), 1074-1125 (C-C).  $^1\text{H NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 0.47 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.63 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.42 (s, 1H, CH), 10.36 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  = 11 ( $\text{CH}_3$ ), 22 ( $\text{CH}_3$ ), 24 ( $\text{CH}_2$ ), 29 ( $\text{CH}_3$ ), 46 ( $\text{CH}_2$ ), 99 (CH), 160 (C), 198 (C) ppm. MS: m/z (%) = 141.12 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$  (141.21): C, 68.04; H, 10.71; N, 9.92%.

**b) (Z)-methyl-3-(n-propylamino) but-2-enoate.**

Orang crystals, yield: 0.65g (83%). IR (KBr) ( $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3426 (N-H), 3000 (=C-H), 2948 (C-H), 1620 (C=O), 1074-1120 (C-C).  $^1\text{H NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 0.64 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.53 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.21 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.06 (s, 1H, CH), 8.24 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  = 11 ( $\text{CH}_3$ ), 23 ( $\text{CH}_3$ ), 24 ( $\text{CH}_2$ ), 46 ( $\text{CH}_2$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 85 (CH), 161 (C), 166 (C) ppm. MS: m/z (%) = 157.11 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (157.21): C, 61.12; H, 9.62; N, 8.91%.

**c) (Z)-4-(benzylamino) pent-3-en-2-one.**

Orang crystals, yield: 0.68g (85%). IR (KBr) ( $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3326 (N-H), 3010 (=C-H), 2998 (C-H), 1710 (C=O), 1074-1136 (C-C).  $^1\text{H NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 1.64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.83 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.12 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.81 (s, H, CH), 6.92 (m, 5H, Ph), 10.97 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  = 22 ( $\text{CH}_3$ ), 29 ( $\text{CH}_3$ ), 47 ( $\text{CH}_2$ ), 99 (CH), 127 (CH), 128 (CH), 141 (C), 160 (C), 197 (C) ppm. MS: m/z (%) =

جابه‌جایی شیمیایی ( $\delta$ ) نسبت به TMS به‌عنوان استاندارد گزارش شد.

کلیه مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان خریداری شد. ستون کروماتوگرافی با سیلیکاژل مش ۱۰۰ و صفحه‌های کروماتوگرافی با سیلیکاژل مش ۶۰ آماده شد.

مقدار ۰/۰۲ مول از  $\beta$ -دی‌کتون‌های استیل استون، بنزوئیل استون، متیل استو استات را با ۵ سی‌سی اتانول مخلوط کرده، روی محلول حاصل، ۰/۰۲ مول از آمین‌هایی مانند n-پروپیل آمین، بنزیل آمین، آلیل آمین، n-بوتیل آمین، متیل آمین، فنیل آمین، دی‌متیل آمین، سیکلو هگزامین و دی‌فنیل آمین می‌افزاییم و سپس در ظرف واکنش را بسته، برای تکمیل شدن واکنش آن را به مدت دو روز در دمای آزمایشگاه قرار می‌دهیم. بعد از دو روز، با استفاده از حمام آب گرم، حلال را تبخیر نموده، مایع ویسکوزی داخل ظرف باقی ماند؛ آن را به حال خود گذاشته، بلورهای انامینون تشکیل می‌شود. در مرحله بعد، به انامینون‌های تولیدشده ۸ - ۱۰ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان می‌افزاییم، سپس به این محلول یک میلی‌مول دی‌متیل استیلن دی‌کربوکسیلات و دی‌ترسیو بوتیل استیلن دی‌کربوکسیلات اضافه می‌کنیم.

این محلول به وسیله همزن مغناطیسی به هم زده می‌شود، سپس در ظرف واکنش بسته شده، به مدت هفت روز در یخچال قرار داده می‌شود. پس از آن، مخلوط واکنش توسط کروماتوگرافی TLC و به کمک حلال‌های n-هگزان و اتیل استات، با نسبت ۱:۲ جداسازی می‌شود. بعد از اطمینان از خلوص نمونه و به‌منظور شناسایی ماده مورد نظر و تعیین ساختار مولکولی، طیف  $^1\text{H NMR}$  آن گرفته شد.

تجزیه و تحلیل طیف‌ها:

**a) (Z)-4-(n-propylamino) pent-3-en-2-one.**

Yellow crystals, yield: 0.85g (97%). IR (KBr)

H), 1736 (C=O), 1068-1145 (C-C).  $^1\text{HNMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 1.71 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.15 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.92 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.32 (s, H, CH), 5.68 (m, H, CH), 8.54 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{CNMR}$ :  $\delta = 22$  ( $\text{CH}_3$ ), 45 ( $\text{CH}_2$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 85 (CH), 116 ( $\text{CH}_2$ ), 134 (CH), 161 (C), 166 (C) ppm. MS:  $m/z$  (%) = 155.09 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (155.19): C, 61.91; H, 8.44; N, 9.03%.

**g) (Z)-4-(n-butylamino) pent-3-en-2-one.**

Yellow crystals, yield: 0.72g (96%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3324 (N-H), 3025 (=C-H), 2848-2964 (C-H), 1669 (C=O), 1074-1125 (C-C).  $^1\text{HNMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 0.28 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.74 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.26 (s, 1H, CH), 10.21 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{CNMR}$ :  $\delta = 13$  ( $\text{CH}_3$ ), 20 ( $\text{CH}_2$ ), 22 ( $\text{CH}_3$ ), 29 ( $\text{CH}_3$ ), 33 ( $\text{CH}_2$ ), 43 ( $\text{CH}_2$ ), 99 (CH), 160 (C), 197(C) ppm. MS:  $m/z$  (%) = 155.13 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$  (155.24): C, 69.63; H, 11.04; N, 9.02%.

**h) 2-(1-Acetyl-2-n-propylamino-propenyl)-but-2-ene dioic acid tersio butyl ester.**

Purified by TLC Chromatography using n-hexane-EtOAc as eluent. Brown crystals, yield: 0.78g (88%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3345 (N-H), 2989 (CH), 1736 (C=O), 1646 (C=C), 1625 (C=O), 1274 (C-N).  $^1\text{HNMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 0.87 (t, H,  $\text{CH}_3$ ), 0.91 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),

189.12 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$  (189.25): C, 76.16; H, 7.99; N, 7.40%.

**d) (Z)-methyl-3-(benzylamino) but-2-enoate.**

Yellow crystals, yield: 0.87g (95%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3364 (N-H), 3010 (=C-H), 2995 (C-H), 1729 (C=O), 1050-1125 (C-C).

$^1\text{HNMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 1.71 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.62 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.21 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.60 (s, H, CH), 7.42 (m, 5H, Ph), 9.15 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{CNMR}$ :  $\delta = 22$  ( $\text{CH}_3$ ), 47 ( $\text{CH}_2$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 85 (CH), 127 (CH), 128 (CH), 141 (C), 161 (C), 166 (C) ppm. MS:  $m/z$  (%) = 205.11 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (205.25): C, 70.22; H, 7.37; N, 6.82%.

**e) (Z)-4-(allylamino) pent-3-en-2-one.**

Yellow crystals, yield: 0.74g (88%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3420 (N-H), 3015 (=C-H), 2958 (C-H), 1710 (C=O), 1074-1167 (C-C).

$^1\text{HNMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 1.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.72 (s, H, CH), 4.91 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.72 (m, H, CH), 10.57 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{CNMR}$ :  $\delta = 22$  ( $\text{CH}_3$ ), 29 ( $\text{CH}_3$ ), 45 ( $\text{CH}_2$ ), 99 (CH), 116 ( $\text{CH}_2$ ), 134 (CH), 160 (C), 160 (C), 197 (C) ppm. MS:  $m/z$  (%) = 139.10 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$  (139.19): C, 69.03; H, 9.41; N, 10.06%.

**f) (Z)-methyl-3-(allylamino) but-2-enoate.**

Brown crystals, yield: 0.65g (76%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3365 (N-H), 3020 (=C-H), 2982 (C-

2885 (CH), 1735 (C=O), 1632 (C=C), 1658 (C=O), 1275 (C-N). <sup>1</sup>HNMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> (ppm), J(Hz): 1.87 (s, H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.35 (s, H, CH), 7.31 (m, 5H, Ph), 11.35 (sb, H, NH). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 16 (CH<sub>3</sub>), 27 (CH<sub>3</sub>), 48 (CH<sub>2</sub>), 52 (CH<sub>3</sub>), 53 (CH<sub>3</sub>), 115 (C), 125 (CH), 126 (2CH), 127 (2CH), 129 (2CH), 141 (C), 143 (C), 165 (2C), 167 (C), 197 (C). MS: m/z (%) = 331.14 (100). Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> (331.36): C, 65.24; H, 6.39; N, 4.23%.

**k) (3Z, 1E) trimethyl-4-(benzylamino) penta-1,3-diene-1,2,3-tricarboxylat.**

Purified by TLC Chromatography using n-hexane–EtOAc as eluent. Yellow crystals, yield: 0.53g (50%). IR (KBr) (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 3320 (N-H), 2988 (CH), 1735 (C=O), 1635 (C=C), 1645 (C=O), 1235 (C-N). <sup>1</sup>HNMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> (ppm), J(Hz): 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.9 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.61 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.35 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.26 (s, H, CH), 7.31 (m, 5H, Ph), 10.65 (sb, H, NH). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 17 (CH<sub>3</sub>), 48 (CH<sub>2</sub>), 52 (CH<sub>3</sub>), 53 (2CH<sub>3</sub>), 83 (C), 125 (CH), 126 (CH), 127 (2CH), 129 (2CH), 142 (2C), 164 (C), 165 (2C), 167 (C). MS: m/z (%) = 347.14 (100). Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> (347.36): C, 62.24; H, 6.09; N, 4.03%.

**l) 2-(1-Acetyl-2-allylamino-propenyl)-but-2-ene dioic acid dimethyl ester.**

Purified by TLC Chromatography using n-

1.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.32 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.42 (s, H, CH), 10.93 (sb, H, NH). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 11 (CH<sub>3</sub>), 16 (CH<sub>3</sub>), 24 (CH<sub>2</sub>), 27 (CH<sub>3</sub>), 46 (CH<sub>2</sub>), 52 (CH<sub>3</sub>), 53 (CH<sub>3</sub>), 115 (C), 125 (CH), 142 (C), 164 (C), 165 (C), 166 (C), 198 (C). MS: m/z (%) = 283.14 (100). Anal. Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> (283.32): C, 59.35; H, 7.47; N, 4.94%.

**i) (3Z, 1E) trimethyl-4-(n-propylamino) penta-1,3-diene-1,2,3-tricarboxylat.**

Purified by TLC Chromatography using n-hexane–EtOAc as eluent. Yellow crystals, yield: 0.62g (80%). IR (KBr) (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 3320 (N-H), 2998 (CH), 1736 (C=O), 1646 (C=C), 1675 (C=O), 1255 (C-N). <sup>1</sup>HNMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> (ppm), J(Hz): 0.91 (t, H, CH<sub>3</sub>), 1.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.61 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.12 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.56 (s, H, CH), 9.56 (sb, H, NH). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 11 (CH<sub>3</sub>), 16 (CH<sub>3</sub>), 24 (CH<sub>2</sub>), 46 (CH<sub>2</sub>), 52 (CH<sub>3</sub>), 53 (2CH<sub>3</sub>), 82 (C), 125 (CH), 142 (C), 164 (C), 165 (C), 165 (2C), 167 (C). MS: m/z (%) = 299.14 (100). Anal. Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> (299.32): C, 56.18; H, 7.07; N, 4.68%.

**j) 2-(1-Acetyl-2-benzylamino-propenyl)-but-2-ene dioic acid dimethyl ester.**

Purified by TLC Chromatography using n-hexane–EtOAc as eluent. Brown crystals, yield: 0.55g (60%). IR (KBr) (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 3320 (N-H),

**n) 2-(1-Acetyl-2-n-buthylamino-propenyl)-but-2-ene dioic acid dimethyl ester.**

Purified by TLC Chromatography using n-hexane-EtOAc as eluent. Brown crystals, yield: 0.54g (50%). IR (KBr) ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3425 (N-H), 2995 (CH), 1735 (C=O), 1560 (C=C), 1699 (C=O), 1275 (C-N).  $^1\text{H}$ NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 0.71 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.25 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.73 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.11 (s, H, CH), 10.85 (sb, H, NH).  $^{13}\text{C}$ NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 14 ( $\text{CH}_3$ ), 16 ( $\text{CH}_3$ ), 22 ( $\text{CH}_2$ ), 29 ( $\text{CH}_3$ ), 35 ( $\text{CH}_2$ ), 46 ( $\text{CH}_2$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 54 ( $\text{CH}_3$ ), 116 (C), 127 (CH), 143 (C), 164 (C), 166 (C), 167 (C), 198 (C). MS: m/z (%) = 297.16 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$  (297.35): C, 60.59; H, 7.80; N, 4.71%.

**a') (Z)-4-Methylamino-pent-3-en-2-one.**

Brown crystals, yield: 0.77g (94%). IR (KBr) ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3426 (N-H), 3000 (=C-H), 2948 (C-H), 1610 (C=O), 1438 and 1378 ( $-\text{CH}_3$ ), 1074-934 (C-C), 733 (=C-H).  $^1\text{H}$ NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 1.84 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.8 (d, J=6Hz, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 4.91 (s, 1H, =C-H), 10.63 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$ NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 23 ( $\text{CH}_3$ ), 31 ( $\text{CH}_3$ ), 98 (CH), 165 (C), 198 (C) ppm. MS: m/z (%) = 113.08 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$  (113.16): C, 63.68; H, 9.80; N, 12.38%.

hexane-EtOAc as eluent. Orange crystals, yield: 0.65g (70%). IR (KBr) ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3335 (N-H), 2895 (CH), 1735 (C=O), 1560 (C=C), 1699 (C=O), 1275 (C-N).  $^1\text{H}$ NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 1.71 (s, H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.11 (s, H, CH), 5.91 (m, H, CH), 5.32 (m, H,  $\text{CH}_2$ ), 11.21 (sb, H, NH).  $^{13}\text{C}$ NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 16 ( $\text{CH}_3$ ), 27 ( $\text{CH}_3$ ), 46 ( $\text{CH}_2$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 53 ( $\text{CH}_3$ ), 115 (C), 117 ( $\text{CH}_2$ ), 125 (CH), 135 (CH), 144 (C), 165 (C), 166 (C), 168 (C), 198 (C). MS: m/z (%) = 281.13 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_5$  (281.3): C, 59.78; H, 6.81; N, 4.98%.

**m) (3Z, 1E) trimethyl-4-(allylamino) penta-1,3-diene-1,2,3-tricarboxylat.**

Purified by TLC Chromatography using n-hexane-EtOAc as eluent. Brown crystals, yield: 0.65g (60%). IR (KBr) ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3420 (N-H), 2998 (CH), 1745 (C=O), 1635 (C=C), 1669 (C=O), 1235 (C-N).  $^1\text{H}$ NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 1.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.9 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.73 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.60 (s, H, CH), 5.42 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.11 (s, H, CH), 9.85 (sb, H, NH).  $^{13}\text{C}$ NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 17 ( $\text{CH}_3$ ), 46 ( $\text{CH}_2$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 54 (2 $\text{CH}_3$ ), 83 (C), 117 ( $\text{CH}_2$ ), 126 (CH), 133 (CH), 144 (C), 163 (C), 166 (2C), 168 (C). MS: m/z (%) = 297.12 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_6$  (297.3): C, 56.56; H, 6.44; N, 4.71%.

CH<sub>3</sub>), 0.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.56 (t, 2H, CH<sub>2</sub>) 4.26 (s, H, =C-H), 10.21 (sb, 1H, NH). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 14 (CH<sub>3</sub>), 22 (CH<sub>3</sub>), 25 (CH<sub>3</sub>), 28 (CH<sub>3</sub>), 34 (CH<sub>2</sub>), 46 (CH<sub>2</sub>), 97 (CH), 165 (C), 194 (C) ppm. MS: m/z (%) = 155.13 (100). Anal. Calcd for C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO (155.24): C, 69.93; H, 11.04; N, 9.02%.

**e') Isomers of (Z)-4-(Cyclohexylamino)-4-phenylbut-3-en-2-one and (Z)-3-(Cyclohexylamino)-1-phenylbut-2-en-2-one.**

Brown crystals, yield: 0.65g (87%). IR (KBr) (v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): IR (KBr) V<sub>max</sub>, (cm<sup>-1</sup>): 3420 (N-H), 3012 (=C-H), 2986-2992 (C-H), 1692 (C=O), 1514 (C=C). <sup>1</sup>HNMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.63 (m, H, CH<sub>2</sub>), 5.5 & 6 (2s, H, 2CH), 7.64 (m, 10H, Ph), 10.11 (sb, 1H, NH). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 22 (CH<sub>3</sub>), 23 (CH<sub>3</sub>), 28 (CH<sub>3</sub>), 29 (CH<sub>3</sub>), 34 (2CH<sub>2</sub>), 50 (CH), 51 (CH), 95 (CH), 101 (CH), 126 (2CH), 128 (2CH), 129 (2CH), 130 (CH), 131 (2CH), 134 (C), 136 (CH), 137 (C), 163 (C), 165 (C), 189 (C), 199 (C) ppm. MS: m/z (%) = 243.16 (100). Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO (243.34): C, 78.97; H, 8.70; N, 5.76%.

**f') (Z)-4-(Diphenylamino)pent-3-en-2-one.**

Yellow crystals, yield: 0.76g (93%). IR (KBr) (v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): IR (KBr) V<sub>max</sub>, (cm<sup>-1</sup>): 3020 (=C-H), 2982 (C-H), 1610 (C=O), 1509 (C=C), 1278 (C-N). <sup>1</sup>HNMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.74 (s, H, =C-H), 7.6 (m, 10H, 2Ph). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>)

**b') (Z)-4-Phenylamino-pent-3-en-2-one.**

Yellow crystals, yield: 0.68g (89%). IR (KBr) (v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): IR (KBr) V<sub>max</sub>, (cm<sup>-1</sup>): 3450 (N-H), 3050 (=C-H), 2998-2930 (-C-H), 1595 (C=O), 1572 (C-H), 1509 and 1495 (C=C), 1437 (-CH<sub>3</sub>), 1281 (C-N), 1190-979 (=C-H), 904-749 (=C-H). <sup>1</sup>HNMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> ppm: 0.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.15 (s, 1H, =C-H), 7.05-7.32 (m, 5H, Ph), 12.44 (sb, 1H, NH). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 31 (CH<sub>3</sub>), 94 (CH), 118 (2CH), 119 (CH), 130 (2CH), 147 (C), 148 (2CH), 199 (C) ppm. MS: m/z (%) = 161.08 (100). Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO (161.2): C, 74.51; H, 6.88; N, 8.69%.

**c') (Z)-4-Dimethylamino-pent-3-en-2-one.**

Orang crystals, yield: 0.75g (92%). IR (KBr) (v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): IR (KBr) V<sub>max</sub>, (cm<sup>-1</sup>): 2921 (C-H), 1543 (C=O), 1031 (C-N) 775 (=C-H). <sup>1</sup>HNMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>) 5.03 (s, H, C-H). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 21 (CH<sub>3</sub>), 31 (CH<sub>3</sub>), 42 (2 CH<sub>3</sub>), 97 (CH), 165 (C), 198 (C), ppm. MS: m/z (%) = 127.10 (100). Anal. Calcd for C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO (127.18): C, 66.10; H, 10.30; N, 11.01%.

**d') (Z)-4-(Buthylamino)pent-3-en-2-one.**

Yellow crystals, yield: 0.81g (95%). IR (KBr) (v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): IR (KBr) V<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>): 3422 (N-H), 3020 (=C-H), 2998-2930 (-C-H), 1615 (C=O), 1509 (C=C). <sup>1</sup>HNMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.46 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.49 (s, 3H,



CH), 7.25 (m, 5H, Ph), 13.53 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$ NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 18 ( $\text{CH}_3$ ), 29 ( $\text{CH}_3$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 105 (C), 126 (2CH), 126 (CH), 127 (CH), 129 (CH), 131 (C), 138 (C), 147 (C), 161 and 165 (2C), 194 (C). MS: m/z (%) = 421.28 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_5$  (421.57): C, 68.38; H, 9.32; N, 3.32%.

**i') 2-(1-Acetyl-2-dimethyl amino-propenyl)-but-2-ene dioic acid tersio butyl ester.**

Purified by TLC Chromatography using n-hexane-EtOAc as eluent. Brown crystals, yield: 0.67g (83%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 2951-2787 (C-H), 1728 (C=O), 1271 (C-O), 1028 (C-N).  $^1\text{H}$ NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.71 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.08 (s, 1H, =C-H).  $^{13}\text{C}$ NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 21 ( $\text{CH}_3$ ), 30 ( $\text{CH}_3$ ), 45 ( $\text{CH}_3$ ), 52 (2 $\text{CH}_3$ ), 83 (C), 84 (C), 111(C), 125 (CH) 140 (C), 152 (C), 167 (C), 170 (C), 195(C). MS: m/z (%) = 353.22 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_5$  (353.45): C, 64.56; H, 8.84; N, 3.96%.

**j') 2-(1-Acetyl-2-n-butylamin-propenyl)-but-2-ene dioic acid tersio butyl ester.**

Purified by TLC Chromatography using n-hexane-EtOAc as eluent. Yellow crystals, yield: 0.72g (88%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3468 (N-H), 2987 (C-H), 1736 (C=O), 1646 (C=C), 1610 (C=O), 1278 (C-N).  $^1\text{H}$ NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$

$\delta$ (ppm): 18 ( $\text{CH}_3$ ), 31 ( $\text{CH}_3$ ), 98 (CH), 116 (2CH), 120 (2CH), 122 (2CH), 127 (2CH), 128 (2CH), 138 (2C) 155 (C), 196 (C) ppm. MS: m/z (%) = 251.13 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}$  (251.32): C, 81.24; H, 6.82; N, 5.57%.

**g') 2-(1-Acetyl-2-methyl amino-propenyl)-but-2-ene dioic acid tersio butyl ester.**

Purified by Column Chromatography using n-hexane-EtOAc as eluent. Brown crystals, yield: 0.77g (94%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3444 (N-H), 2953-2849 (C-H), 1719 (C=O), 1603 (C=O), 1268 and 1241 (C-O), 1019 (C-N), 784 (=C-H).  $^1\text{H}$ NMR(300Hz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm), J(Hz): 1.79 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.87 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.9 (d, J=6Hz, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.69 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.98 (s, 1H, =CH), 1.89 (sb, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$ NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 16 ( $\text{CH}_3$ ), 27 ( $\text{CH}_3$ ), 33 ( $\text{CH}_3$ ), 52 ( $\text{CH}_3$ ), 116 (C), 130 (C), 143 (C), 164 (C), 165 (C), 168 (C), 195 (C). MS: m/z (%) = 339.20 (100). Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_5$  (339.43): C, 63.39; H, 8.61; N, 4.13%.

**h') 2-(1-Acetyl-2-phenyl amino-propenyl)-but-2-ene dioic acid tersio butyl ester.**

Purified by Column Chromatography using n-hexane-EtOAc as eluent. Yellow crystals, yield: 0.67g (83%). IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3468 (N-H), 2955-2849 (C-H), 1731 (C=O), 1646 (C=C), 1593 (C=O), 1570 (N-H), 1244 (C-O), 1021 (C-N).  $^1\text{H}$ NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm), J(Hz): 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.03 (s, 1H, =C-

## منابع

- Ahuja, P. et al.** (1983), *Indian J. Chem.*, Vol. 22B;
- Augusti, R. et al.** (1995), *J. Heterocycle. Chem.*, Vol. 32;
- Domschke, G.** (1976), *Z. Chem.*, Vol. 16: 13;
- Friary, J.R. et al.** (1993), *Tetrahedron.*, Vol. 49;
- Hegde, S.G. and C. R. Jones** (1993), *J. Heterocycl. Chem.*, Vol. 30;
- Huisgen, R. et al.** (1966), *Chem. Ber.*, Vol. 99;
- Rlnagdi, M.H. et al.** (1979), *J. Heterocycl. Chem.*, Vol. 16;
- Singh, K. et al.** (1998), *Tetrahedron.*, Vol. 54;
- Wright, W.S. et al.** (1992), *J. Med. Chem.*, Vol. 35. ■
- (ppm), J(Hz): 0.89 (m, H, CH<sub>3</sub>), 1.33-1.42 (2m, H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.1 (m, H, CH<sub>2</sub>), 5.7-6.7 (2s, H, 2CH), 11.82 (2s, H, NH). <sup>13</sup>CNMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 18 (CH<sub>3</sub>), 20 (CH<sub>3</sub>), 21 (CH<sub>2</sub>), 27 (CH<sub>3</sub>), 29 (CH<sub>3</sub>), 30 (CH<sub>3</sub>), 32 (CH<sub>3</sub>), 31 (CH<sub>2</sub>), 39 (CH<sub>3</sub>), 54 (CH<sub>2</sub>), 82 (C), 83 (C), 112(C), 125 (CH) 143 (C), 163 (C), 164 (C) 169 (C), 197(C). MS: m/z (%) = 395.27 (100). Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>5</sub> (395.53): C, 66.80; H, 9.43; N, 3.54%.

Archive of SID