

Экспериментальная часть

В колбу с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлажденным до -75° , загружалось 0,12 г-ат металлических стружек, 60 мл воды, 12,5 г (0,1 моля) дихлорбутена* и 0,0—0,000375 моля катализатора. Смесь перемешивалась при $50-90^{\circ}$. Результаты опытов приведены в табл. 1—5. Бутадиен идентифицируется в виде тетрабромбутана с т. пл. $118-119^{\circ}$ [5] и методом ГЖХ (колонка 3 м, носитель—диатомитовый кирпич, 5% ПЭГ-себацнат, 5% ПЭГ-адипинат).

ՀԱԼՈԳԵՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

II 1,4- եւ 3,4-դիքլորոբուտենների դեհալոգենացումը

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ռ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Կ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 1,4- և 3,4-դիքլորոբուտենների դեհալոգենացումը մետաղների ջրային միջավայրում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ:

DEHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

II. DEHALOGENATION OF 1,4- AND 3,4-DICHLOROBUTENES

G. A. CHUKHAJIAN, R. G. KARAPETIAN and K. N. BABAYAN

Dehalogenation of 1,4- and 3,4-dichlorobutenes has been carried out with metals in an aqueous medium using interphase transfer catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 866 (1981).
2. D. Graig, R. B. Fowler, J. Org. Chem., 26, 713 (1961).
3. Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабалян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Авт. свид. № 882990 (1979), Бюлл. изобр. № 43 (1981).
4. Пат. США № 2242084 (1937); С. А. 35, 5134 (1941).
5. И. Хейльбран, Г. М. Бэнбери, Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 3, стр. 672.

Армянский химический журнал, т. 35, № 12, 780—785 (1982 г.)

УДК 547.745+547.747

О ВЛИЯНИИ N-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МАЛЕИМИДАХ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ С ЕНАМИНАМИ

К. К. ЛУЛУКЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1981

Показано, что взаимодействие первичных и вторичных енаминов из ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-циклогексилмалеимидом приводит к образованию C-

* 1,4-Дихлор-2-бутен—смесь цис- и транс-дихлорбутенов (цис-14,7%).

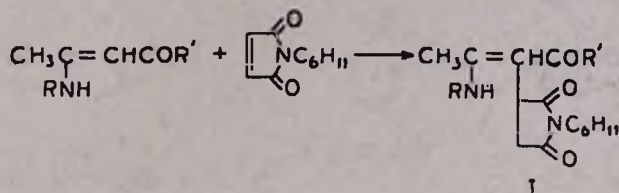
алкилированных енаминов. α -Нафтил-, *p*-бром и *p*-хлорфенилмалеимиды образуют α -нафтил-, *p*-бром- и *p*-хлорфениламины Δ^2 -пирролинон-5,4-уксусных кислот.

Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами было установлено, что *N*-алкил- и аралкилмалеимиды, входя в реакцию с первичными и вторичными енаминами, образуют продукты С-алкилирования [1]. В отличие от них *N*-арилмалеимиды образуют исключительно производные Δ^2 -пирролинона-5 [2, 3].

С целью дальнейшего изучения закономерностей реакции первичных и вторичных енаминов с *N*-замещенными малеимидами изучена реакция с *N*-циклогексилмалеимидом. Оказалось, что при кипячении енаминов с *N*-циклогексилмалеимидом в растворителях с низкой точкой кипения—эфире и ацетоне образуются С-алкилированные енамины. Те же результаты были получены при проведении реакции на кипящей водяной бане в отсутствие растворителей.

Структура образовавшихся производных сукцинимиды была установлена на основании титрования енаминов I кислотой и данных УФ спектроскопии (отсутствие полосы поглощения, характерной для Δ^2 -пирролинонов-5, с λ_{max} 230—255 нм и наличие полос поглощения, характерных для сукцинимидов [4]).

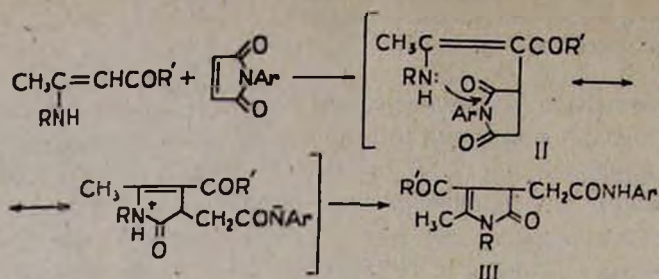


С целью получения Δ^2 -пирролинонов мы попытались осуществить циклизацию сукцинимидов I в кипящем ксилоле в присутствии пиперидина, однако и в этих условиях внутримолекулярной реакции не произошло.

Итак, наличие *N*-циклогексильного заместителя, подобно алкильным, направляет реакцию в сторону образования С-алкилированных енаминов.

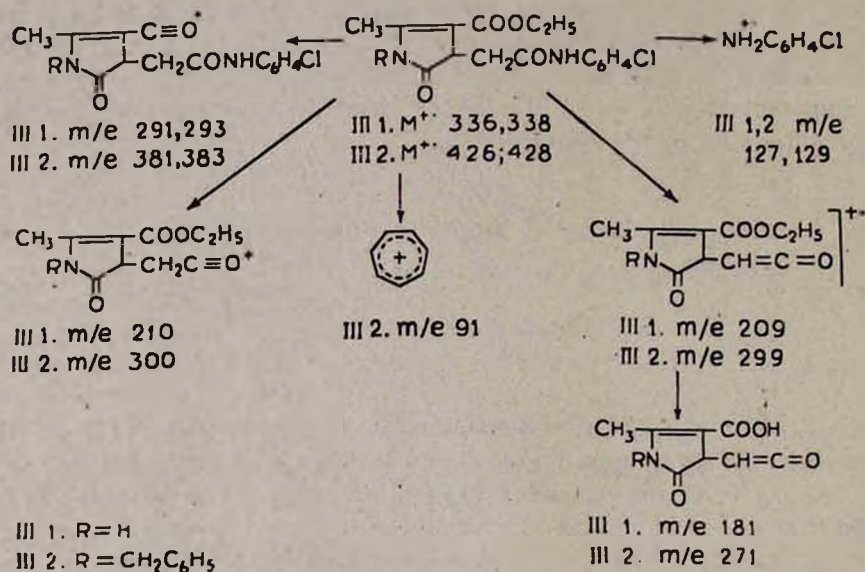
Исследование реакции первичных и вторичных енаминов с *N*-(α -нафтил)малеимидом показало, что при нагревании на водяной бане образуются не С-алкилированные енамины, а α -нафтиламиниды Δ^2 -пирролинонового ряда. Строение последних было подтверждено данными титрования. Найдено, что вещества III в отличие от I не титруются кислотами.

Были исследованы также реакции *p*-хлор- и *p*-бромфенилмалеимидов с енаминами ацетоуксусного эфира и ацетилаcetона. Показано, что реакция, как и с другими *N*-арилмалеимидами, приводит к *p*-хлор- и *p*-бромфениламидам Δ^2 -пирролинон-5,4-уксусных кислот. В УФ спектрах были найдены полосы поглощения с λ_{max} 245—255 нм, характерные для Δ^2 -пирролинонов-5 (табл. 3). Полученные соединения не титруются кислотой, подобно енаминам.



Ar = α -нафтил, p -ClC₆H₄, p -BrC₆H₄

Образование Δ^2 -пирролинонов-5 было подтверждено также анализом масс-спектров синтезированных соединений.



Интересно отметить, что при кратковременном нагревании β -аминокротонового эфира с p -хлормалеимидом в ацетоне был получен продукт С-алкилирования II (Ar = p -ClC₆H₄, R = H, R' = OC₂H₅). В спектре этого продукта присутствует пик иона с m/e 155. Учитывая некоторые особенности масс-спектров α - и N-замещенных сукцинимидов [5], можно предполагать, что этот фрагмент образуется из II при одновременном разрыве двух C—C=C связей CH₃C(NH₂)=C(CH=CH₂)COOC₂H₅; m/e 155.

Соединения III (Ar = α -нафтил), согласно данным предварительных испытаний, обладают слабым гипотензивным действием. В случае Ar = C₆H₄Br обнаружен слабый антидепрессивный эффект.

Экспериментальная часть

УФ спектры получили на спектрофотометре «Specord», масс-спектры — на приборе MX-1320.

α -(N-Циклогексил-2,5-диоксопирролидил-3)- β -аминокротоновые эфиры (I). Смесь 0,04 моля енамина ацетоуксусного эфира и 0,04 моля N-циклогексилмалеимида нагревали на водяной бане 6—8 ч. Затем реакцию массу растворяли в CCl_4 , на следующий день отфильтровывали от непрореагировавшего малеимида. После испарения растворителя остаток перегоняли в вакууме (табл. 1).

3-(N-Циклогексил-2,5-диоксопирролидил-3)-4-бензиламинопентен-3-он-2 (I). Смесь 7,56 г (0,04 моля) 4-бензиламинопентен-3-он-2 и 7,16 г (0,04 моля) N-циклогексилмалеимида нагревали на водяной бане 6 ч. Реакционную массу обрабатывали как в предыдущем опыте, а остаток перегоняли в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

С-Алкилированные енамины (I)

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	Найдено, %			Вычислено, %			λ_{max} , н.м.	n_D^{20}
				С	Н	N	С	Н	N		
H	OC_2H_5	59	203—205/1	62,59	7,47	9,31	62,32	7,84	9,08	205, 285	1,5070
CH_3	OC_2H_5	52	210/1	63,71	8,16	8,48	63,34	8,13	8,68	205, 290	1,5170
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	OC_2H_5	63	178—180/5	69,59	7,34	7,24	69,31	7,58	7,02	205, 290	1,5480
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	56	165/2	72,21	7,18	7,74	71,72	7,66	7,60	205, 310	1,5590

α -Нафтиламиды-1-замещенных-2-метил-3-карбэтоксиг(3-ацетил)- Δ^2 -пирролинон-5,4-уксусных кислот (III). Смесь 0,01 моля соответствующего енамина и 0,01 моля N-(α -нафтил)малеимида нагревали на водяной бане 10 ч. Образовавшуюся массу очищали перекристаллизацией из растворителей, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Производные Δ^2 -пирролинона-5 (III, $\text{Ar}=\alpha$ -нафтил)

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
H*	OC_2H_5	95	192—194 (ацетон)	67,96	5,80	7,76	68,18	5,72	7,94
CH_3	OC_2H_5	90	84—86 (хлороформ—петр. эфир)	68,55	5,98	7,98	68,85	6,05	7,64
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	OC_2H_5	70	141—146 (сухой CH_2Cl_2)	73,52	5,90	6,58	73,29	5,92	6,32
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	73	137—138 (сухой эфир)	75,68	5,53	6,84	75,71	5,86	6,79

* Найдено m/e 352. Вычислено M 352.

n -Бром(хлор)фениламиды-1-замещенных-2-метил-3-карбэтоксиг(3-ацетил)- Δ^2 -пирролинон-5,4-уксусных кислот (III). а) Смесь 0,01 моля n -бром(хлор)фениламида малеиновой кислоты и 0,01 моля соответствующего енамина кипятили в 10 мл химически чистого ацетона 8 ч, за-

Таблица 3

Производные Δ^2 -пирролина-5 (III, Ar= n -ClC₆H₄, n -BrC₆H₄)

Ar	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найденно, %				Вычислено, %				λ_{max} , мμ (lg ε, этанол)
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
n -ClC ₆ H ₄	H	OC ₂ H ₅	57	196 (сухой эфир)	56,87	5,05	8,59	10,37	57,05	5,08	8,31	10,54	255, 285
n -ClC ₆ H ₄	CH ₂ C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	43	155 (сухой эфир)	64,54	5,74	6,48	8,59	64,70	5,43	6,55	8,31	258, 298
n -ClC ₆ H ₄	CH ₃	OC ₂ H ₅	53	76—78 (хлороформ—петр. эфир)	57,93	5,61	7,92	10,03	58,20	5,45	7,98	10,12	254 (4,23) 292 (3,73)
n -ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃	50	181—183 (сухой эфир)	65,59	5,27	7,22	9,46	65,88	5,00	7,31	9,27	248, 305
n -ClC ₆ H ₄	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	56	89—90 (хлороформ—пентан)	66,22	5,47	7,31	8,89	66,58	5,33	7,06	8,94	250 (4,25) 310 (4,00)
n -BrC ₆ H ₄	H	OC ₂ H ₅	74	90—92 (хлороформ—петр. эфир)	50,75	4,85	7,23		50,40	4,49	7,34		245, 285
n -BrC ₆ H ₄	CH ₃	OC ₂ H ₅	79	71—73 (хлороформ—петр. эфир)	51,94	4,90	7,28		51,66	4,84	7,09		255, 295
n -BrC ₆ H ₄	CH ₂ C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	76	72—74 (метилен хлористый— петр. эфир)	56,55	4,72	6,02		58,61	4,91	5,94		252 (4,47) 290 (3,98)
n -BrC ₆ H ₄	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	73	95—97 (хлороформ—петр. эфир)	59,76	4,88	6,05		59,87	4,79	6,34		250, 310

тем ацетон испаряли, а остаток кристаллизовали из растворителей, указанных в табл. 3.

б) Смесь 0,01 моля *n*-бром(хлор)фенилимида малеиновой кислоты и 0,01 моля снанина нагревали на водяной бане 6 ч, полученную массу очищали растворителями, указанными в табл. 3.

α -(*N*-*n*-Хлорфенил-2,5-диоксопирролидил-3)- β -аминокротоновый эфир (II). Смесь 1,29 г (0,01 моля) снанина аминокротонового эфира и 2,07 г (0,01 моля) *n*-хлорфенилимида малеиновой кислоты кипятили в 10 мл химически чистого ацетона 4 ч, ацетон испаряли, а остаток обрабатывали сухим эфиром. Т. пл. 148—149° (эфир). Выход 54%. Найдено %: С 56,89; Н 5,02; N 8,20; Cl 10,19. $C_{18}H_{17}N_2O_4Cl$. Вычислено %: С 57,05; Н 5,08; N 8,31; Cl 10,54. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , нм: 235, 288. Масс-спектр: М 336, m/e 321, 155. Найдено М (по титрации) 336.

ՄԱԼԵԻՄԻԴՆԵՐԻ *N*-ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱԶԻԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՏԱՐՎՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԴԲԱԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ացետոքացախաթթվի էսթերի և ացետիլացետոնի ենամինների փոխազդեցությունը *N*-ցիկլոհեքսիլմալեիմիդի հետ բերում է *C*-ալկիլացված ենամինների գոյացման: α -նաֆթիլ-, պ-բրոմ-, պ-քլորֆենիլմալեիմիդները առաջացնում են Δ^2 -պիրոլինոն-5,4-քացախաթթվի α -նաֆթիլ-, պ-բրոմ-, պ-քլորֆենիլամիդներ:

THE INFLUENCE OF N-SUBSTITUTENTS OF MALEIMIDES
ON THE DIRECTION ON REACTIONS WITH ENAMINES

K. K. LULUKIAN, R. T. GRIGORIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that the interaction of the enamines of ethyl acetoacetate and acetylacetone with *N*-cyclohexyl maleimides leads to the formation of *C*-alkylated enamines, α -Naphthyl, *p*-bromo and *p*-chlorophenylmaleimides formed α -naphthyl, *p*-bromo and *p*-chlorophenylamides of Δ^2 -pyrrolinon-5,4-acetic acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. К. Лулукян, С. Г. Агбалиян, Арм. хим. ж., 34, 232 (1981).
2. С. Г. Агбалиян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).
3. К. К. Лулукян, С. Г. Агбалиян, Арм. хим. ж., 30, 1006 (1977).
4. D. De With Blanton, Jr., J. F. Whidby, F. H. Briggs, J. Org. Chem., 36, 329 (1971).
5. Р. Т. Григорян, К. А. Татевосян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, О. Л. Минджоян, Арм. хим. ж., 33, 320 (1980).

