

## РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ

### II. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АМИНОКРОТОНОВЫХ ЭФИРОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

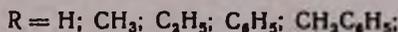
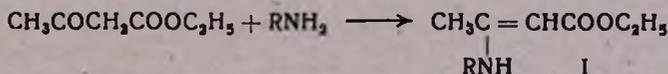
С. Г. АГБАЛЯН, Ж. А. ХАНАМИРЯН и А. О. ИШАНЯН

Изучена реакция N-замещенных β-аминокротонových эфиров с акрилонитрилом метилакрилатом и метилметакрилатом. Показано, что при кипячении β-аминокротонových эфиров с метилакрилатом и метилметакрилатом образуются производные N-замещенных 3,4-дигидропиридонов.

Ранее нами было показано, что замещенные в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолины в таутомерной енаминной форме взаимодействуют с метилакрилатом и амидом акриловой кислоты, образуя, наряду с продуктами присоединения по β-углероду енамина, также лактамы [1].

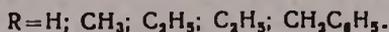
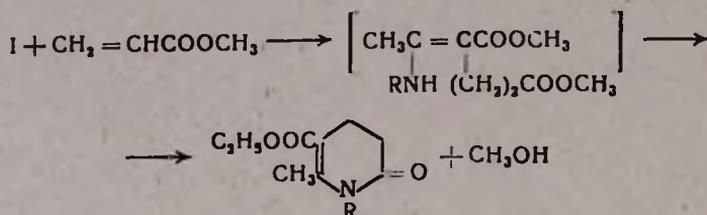
Поскольку 1-метил-3,4-дигидроизохинолин в таутомерной форме является енамином, имеющим атом водорода у β-углерода, мы решили на примере N-замещенных β-аминокротонových эфиров, являющихся типичными вторичными енаминами, изучить их взаимодействие с электрофильными олефинами.

Аминокротоновые эфиры получены конденсацией ацетоуксусного эфира с аммиаком, метиламином и этиламином в водно-спиртовых растворах [2]. Реакция ацетоуксусного эфира с анилином и бензиламином проводилась без применения растворителей [3].

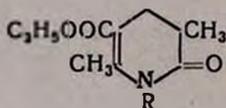


Цианэтилирование аминокротонových эфиров проводилось в отсутствии каких-либо растворителей и катализаторов, при длительном кипячении аминокротонových эфиров с акрилонитрилом. В этих условиях реакция не происходила в случае, когда R=H и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Полученные результаты можно объяснить тем, что в случае электронодонорных заместителей у азота плотность электронов на нем возрастает, облегчая цианэтилирование по азоту. Поскольку реакция N-цианэтилирования является обратимой, облегчается и цианэтилирование по β-углероду. Образование продуктов цианэтилирования подтверждается данными элементарного анализа оснований и пикратов, а также ИК спектроскопии. В спектрах обнаружены частоты, характерные для NH (3240—3260 см<sup>-1</sup>) и CN (2220—2240 см<sup>-1</sup>) групп.

При длительном кипячении аминокротоновых эфиров с метилакрилатом в отсутствие катализаторов удалось получить циклические продукты—соответствующие N-алкил-6-метил-5-карбэтокси-3,4-дигидропиридоны-2:



Полученные продукты не образуют солей, что свидетельствует об отсутствии основного азота. Синтез первого члена этого ряда (R=H) описан в литературе [4]. Температура плавления полученного нами 6-метил-5-карбэтокси-3,4-дигидропиридоны-2 совпадает с литературными данными. В ИК спектрах найдены частоты, характерные для амидного и сложноэфирного карбонилы (1650  $\text{см}^{-1}$ , 1720  $\text{см}^{-1}$ ) [5]. Конденсация аминокротоновых эфиров с метилметакрилатом приводит к образованию циклических соединений лишь в некоторых случаях (R=CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и с низкими выходами:



При проведении реакции в растворителях образуются лишь продукты присоединения по  $\beta$ -углероду (R=CH<sub>3</sub>),

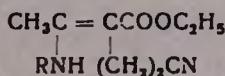
### Экспериментальная часть

**Цианэтилирование  $\beta$ -аминокротоновых эфиров.** 0,1 моля аминокротонового эфира кипятили с 6,9 г (0,12 моля) акрилонитрила в течение 18 часов. Реакционную смесь перегоняли в вакууме. Образовавшиеся нитрилы охарактеризованы в таблице 1.

**Взаимодействие  $\beta$ -аминокротоновых эфиров с метилакрилатом.** 0,1 моля аминокротонового эфира кипятили с 10,2 г (0,12 моля) метилакрилата в течение 20 часов. Реакционную смесь перегоняли в вакууме (см. табл. 2).

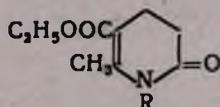
**Взаимодействие  $\beta$ -аминокротоновых эфиров с метилметакрилатом.** 0,1 моля аминокротонового эфира кипятили с 10,56 г (0,12 моля) метилметакрилата в течение 24 часов. К холодной реакционной смеси добавляли абсолютный эфир до полного осаждения заполимеризовавшегося метилметакрилата. Остаток после отгонки эфира перегоняли в вакууме (табл. 3).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Анализ, %						Т. пл. пикрата, °С	Анализ, %	
			C		H		N			найдено	вычислено
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
CH <sub>3</sub>	58,15	146—148/2	60,93	61,22	8,31	8,16	14,22	14,28	185	16,31	16,47
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57,82	165/1	62,75	62,85	8,50	8,63	13,37	13,22	162—165	15,68	15,94
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	67,62	220—223/5	70,69	70,50	7,31	7,40	10,05	10,28	195	13,70	13,96

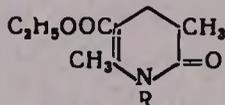
Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Анализ, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H*	56,9	150—160/1	154—155 (из спирта)	59,28	59,01	7,08	7,10	8,05	7,65
CH <sub>3</sub>	34,16	190—195/6	—	60,71	60,91	7,69	7,61	7,41	7,20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50,80	187—198/7	—	62,51	62,56	8,15	8,05	7,01	6,63
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36,24	205—210/3	—	69,19	69,50	6,67	6,60	5,95	5,78
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	52,61	200—210/3	—	69,97	70,30	6,72	7,00	5,17	5,12

\* По литературным данным [5], т. пл. 154—156° (метанол).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %					
					найдено	вычислено	C		H		N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	9,5	165/10	1,5020	1,1135	55,98	55,93	62,91	62,55	8,27	8,11	6,52	6,58
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	27,1	150/3	1,4930	1,0471	62,51	61,26	64,21	64,02	8,58	8,41	6,66	6,20

## ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ:

II. ԷԼԵՎՏՐՈՆԻՔ ԵՎ ՆԵՐՎՈՐՏՈՒՄԻ ԶԵՏ ԱՄԻՆԱԿՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ  
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ԱՂԲԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՅԱՆ Լ Ա. Օ. ՆՇԱՆՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տիպիկ երկրորդային ենամիններ՝ N-տեղակալված β-ամինակրոտոնա-βթոնների էսթերների օրինակի վրա ուսումնասիրել ենք էլեկտրոֆիլ ռեագենտների հետ նրանց ռեակցիան: Ցույց ենք տվել, որ β-ամինակրոտոնաβթոնների էսթերները մեթիլակրիլատի և մեթիլմեթակրիլատի հետ հոացնելիս առաջանում են N-տեղակալված 3,4-դիհիդրոպիրիդոնների ածանցյալներ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсесян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХИ, 18, 205 (1965). С. Г. Агбалян, Ж. А. Ханамрян, А. О. Ншанян, Арм, хим. ж. 20, 422 (1968).
2. P. C. Anderson, B. Staskun, J. Org. Chem., 30, 3033 (1965).
3. M. Conrad, O. Limpach, Ber., 20, 944 (1887).
4. N. F. Albertson, J. Am. Chem. Soc., 74, 3816 (1952).
5. F. Ramirez, A. P. Paul, J. Org. Chem., 19, 183 (1954).