

ХИМИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ

IV. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ Δ²-ПИРРОЛИНОНА-5

Л. А. НЕРСЕСЯН и С. Г. АГБАЛЯН

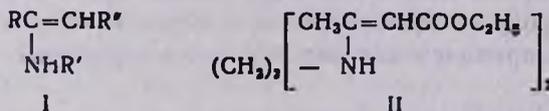
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 6 VI 1969

Изучено взаимодействие некоторых первичных и вторичных енаминов и диенаминов с малеиновым и цитраконовым ангидридами. Высказано предположение о том, что механизм реакции, заключающийся в присоединении малеинового или цитраконового ангидридов по β-углероду енамина с последующим внутримолекулярным ацилированием и образованием производных Δ²-пирролинона-5, является общим для енаминов строения I, II.

Табл. 4, библиографические ссылки 4.

Ранее нами была изучена реакция β-аминокротонового и N-замещенных β-аминокротоновых эфиров с малеиновым и цитраконовым ангидридами [1], приводящая к образованию производных Δ²-пирролинона-5. С целью дальнейшего изучения реакции мы провели ее с первичными и вторичными енаминами I и диенаминами II:



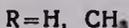
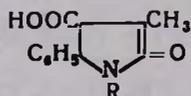
R=C₆H₅, CH₃, C₂H₅OOCCH₂, C₂H₅O; R'=H, CH₃, CH₂CH₂OH, C₆H₅,
 R''=COOC₂H₅, CN.

Во всех случаях реакции енаминов различного строения с малеиновым ангидридом идут в более мягких условиях, чем с цитраконовым. Элементарный состав, данные УФ и ИК спектров, а также изучение некоторых превращений синтезированных соединений подтверждают образование Δ²-пирролинонов-5.

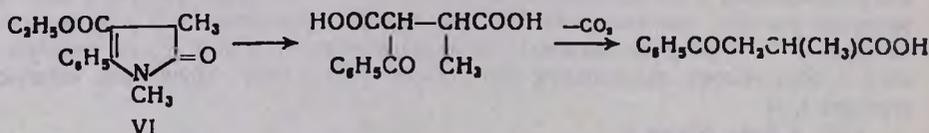
УФ спектры конечных соединений по характеру кривой и расположению максимума при 280—295 мμ сходны с УФ спектрами Δ²-пирролинонов-5, известных в литературе [2]. В ИК спектрах конечных соединений найдены полосы поглощения, характерные для двойной связи (1620—1630 см⁻¹), амидного карбонила (1660—1690 см⁻¹), сложнэфирного карбонила (1720—1740 см⁻¹) (при R''=C₂H₅COO и C₂H₅OOCCH₂), вторичного амина (3200—3340 см⁻¹, при R'=H). В ИК спектрах соединений VIII, IX, XIV найдены полосы поглощения, характерные для нитрильной группы, сопряженной с двойной связью (2220 см⁻¹). По-

лосы поглощения, характерные для кислотного карбонила (1705 см^{-1}) и гидроксильной группы ($3000\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$), были обнаружены в спектрах соединений VIII—XIV, не подвергшихся декарбоксилированию.

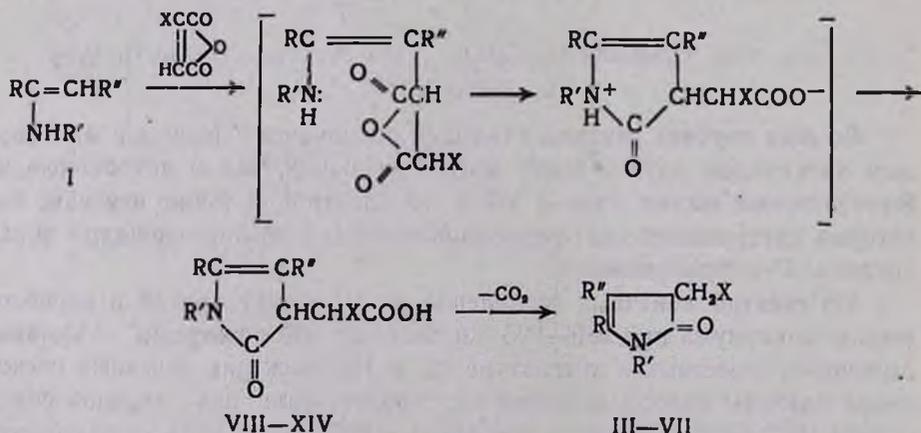
Из Δ^2 -пирролинонов-5, содержащих сложноэфирную группу, синтезированных ранее [1] и в данной работе, получены гидразиды. Омылением эфиров водной щелочью при 50° получены соответствующие кислоты:



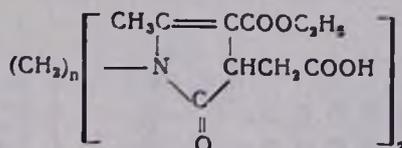
При серноокислотном гидролизе VI произошло разрушение гетероциклического кольца, сопровождающееся декарбоксилированием



Разрушение гетероциклического кольца, приводящее к образованию соответствующего дикарбонильного соединения, характерно для производных Δ^2 -пирролинонов-5 [3]. На основании приведенных данных можно полагать, что механизм реакции, предложенный нами ранее и заключающийся в первоначальном присоединении ангидридов ненасыщенных кислот по β -углероду енамина с последующим внутримолекулярным ацилированием продукта присоединения с образованием производных Δ^2 -пирролинона-5, приемлем для всех енаминов строения I:



Взаимодействие диенаминов строения II с малеиновым ангидридом приводит к образованию производных полиметилена-бис- Δ^2 -пирролинонов-5.



В ИК спектрах этих соединений найдены полосы поглощения, характеризующие амидный карбонил (1672—1684 см^{-1}), кислотный карбонил (1702—1709 см^{-1}), гидроксильную группу (3200—3400 см^{-1}) и двойную связь (1618—1623 см^{-1}).

Экспериментальная часть

Енамины (I) и диенамины (II) синтезированы по прописям [4] 1-R'-2-R-3-R''-4-метил- Δ^2 -пирролиноны-5. Смешивали 0,02 моля соответствующего енамина с 1,96 г (0,02 моля) малеинового ангидрида в колбе Клайзена. После завершения экзотермической реакции конечные продукты выделяли двукратной перегонкой в вакууме (табл. 1).

1-R'-2-R-3-R-4-(карбоксиметил)- Δ^2 -пирролиноны-5. 0,01 моля соответствующего енамина добавляли к 0,98 г (0,01 моля) малеинового ангидрида. Реакция шла бурно с выделением тепла. По окончании образовавшуюся твердую массу растворяли в сухом ацетоне и осаждали сухим эфиром. Конечные продукты осаждали в виде порошков (табл. 2).

1-R'-2-R-3-R''-4-мето-4'-карбоксиметил- Δ^2 -пирролиноны-5. 0,02 моля енамина смешивали в колбе Клайзена с 2,24 г (0,02 моля) цитраконового ангидрида. Реакционную смесь нагревали на металлической бане при 120—140° в течение 3—4 часов, затем перегоняли в вакууме. После двух перегонок в вакууме выделяли конечные продукты (табл. 3).

1,4-Диметил-2-фенил-3-карбокси- Δ^2 -пирролинон-5. 0,65 г (0,0025 моля) 1-метил-2-фенил-3-карбэтокси-4-метил- Δ^2 -пирролинона-5 растворили в 15 мл 4 н NaOH, оставили на 0,5 часа при комнатной температуре, затем нагрели до 60°; при этом наблюдалось исчезновение масляного слоя. Реакционную смесь подкислили 2 н соляной кислотой при охлаждении ледяной водой. Выпавший осадок отфильтровали и промыли водой. Получили 0,4 г (70,0%) 1,4-диметил-2-фенил-3-карбокси- Δ^2 -пирролинона-5; т. пл. 189—190°. Найдено %: С 67,31; Н 6,01; N 6,30. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 67,56; Н 5,67; N 6,05. Аналогично получен 2-фенил-3-карбокси-4-метил- Δ^2 -пирролинон-5. Выход (5,55%); т. пл. 143° (водный этанол). Найдено %: С 66,47; Н 5,89; N 6,37. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 66,35; Н 5,56; N 6,44.

Гидразиды 1-R'-2-R-4-R''- Δ^2 -пирролинон-5-карбоновых кислот-3. 0,01 моля 1-R'-2-R-3-карбэтокси-4-R''- Δ^2 -пирролинона-5 и 1,2 г (0,02 моля) 80%-ного гидразингидрата кипятили в спирте 4 часа, затем упаривали на водяной бане. Чистые гидразиды получили перекристаллизацией сырых продуктов из смеси сухой ацетон—эфир. По этой прописи получили:

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм
III	C ₂ H ₅ OOCCH ₂	H	18	178—182/3
IV	C ₂ H ₅ OOCCH ₂	CH ₃	16	184—187/3
V	C ₆ H ₅	H	25	т. пл. 145
VI	C ₆ H ₅	CH ₃	17	168—170/2
VII	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH	35	180—185/2

$$\begin{array}{l} R'' \\ \boxed{R} \end{array}$$

Соединения	R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C
VIII	CH ₃	H	CN	29	175—177 (со вспен.)
IX	CH ₃	C ₆ H ₅	CN	27	120—125 (с разд.)
X	C ₂ H ₅ O	H	COOC ₂ H ₅	26	89

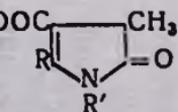


Таблица 1

Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	най д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
C ₁₂ H ₁₇ O ₅ N	56,59	7,1	5,70	56,42	6,50	5,48
C ₁₃ H ₁₉ O ₅ N	57,62	7,2	5,43	57,37	7,11	5,79
C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	69,00	6,30	5,92	68,63	6,12	5,70
C ₁₅ H ₁₇ O ₃ N	69,80	6,85	5,53	69,47	6,60	5,39
C ₁₁ H ₁₇ O ₄ N	58,12	7,73	6,20	58,13	7,53	6,15

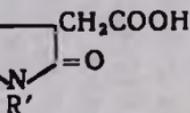
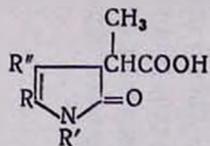


Таблица 2

Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	най д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
C ₈ H ₉ O ₃ N ₂	53,99	4,47	15,81	53,33	4,47	15,54
C ₁₄ H ₁₃ O ₃ N ₂	65,30	4,61	11,20	65,62	4,71	10,92
C ₁₁ H ₁₃ O ₆ N	50,90	5,90	5,51	51,35	5,87	5,44

Таблица 3



Соединение	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
							най д е н о			в ы ч и с л е н о		
							С	Н	Н	С	Н	Н
XI	C ₆ H ₅	H	COOC ₂ H ₅	16	180—183/2	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N	63,89	5,95	4,52	63,35	5,64	4,61
XII	C ₆ H ₅	CH ₃	COOC ₂ H ₅	15	195—198/2	C ₁₇ H ₁₉ O ₃ N	64,57	6,30	4,79	64,31	6,035	4,41
XIII	C ₂ H ₅ OOCCH ₂	CH ₃	COOC ₂ H ₅	23	208—210/2	C ₁₃ H ₂₁ O ₇ N	55,24	6,77	4,57	55,03	6,46	4,27
XIV	CH ₃	H	CN	19	т. пл. 238—240 (с разлож.)	C ₉ H ₁₀ O ₃ N	55,84	5,30	14,79	55,66	5,18	14,42

Таблица 4

п	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				най д е н о			в ы ч и с л е н о		
				С	Н	Н	С	Н	Н
2	42	168—170	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₀ N ₂	54,88	6,18	6,13	54,98	5,87	5,83
4	62	160—162	C ₂₄ H ₃₂ O ₁₀ N ₂	56,81	6,17	5,88	56,68	6,34	5,50
6	32	157—158	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₀ N ₂	58,38	6,88	5,42	58,19	6,57	5,21

1. Гидразид 1,2,4-триметил- Δ^2 -пирролинон-5-карбоновой кислоты-3. Выход 36,26%; т. пл. 213—215°. Найдено %: N 22,56. $C_{18}H_{13}N_3O_2$. Вычислено %: N 22,93.

2. Гидразид 1-бензил-2,4-диметил- Δ^2 -пирролинон-5-карбоновой кислоты-3. Выход 65,53%; т. пл. 68—70°. Найдено %: N 16,77. $C_{14}H_{17}N_3O_2$. Вычислено %: N 16,99.

3. Гидразид 1,4-диметил-2-фенил- Δ^2 -пирролинон-5-карбоновой кислоты-3. Выход 53,06%; т. пл. 85—87°. Найдено %: N 17,34. $C_{13}H_{15}O_2N_3$. Вычислено %: N 17,08.

4. Гидразид 1,4-диметил-2-карбэтоксиметил- Δ^2 -пирролинон-5-карбоновой кислоты-3. Выход 64,46%; т. пл. 170°. Найдено %: N 19,34. $C_9H_{11}O_3N_3$. Вычислено %: N 20,09.

Сернокислотный гидролиз 1,4-диметил-2-фенил-3-карбокси- Δ^2 -пирролинона-5. 1,3 г IV кипятили 8 часов с 20%-ным раствором H_2SO_4 . Образовавшиеся после охлаждения кристаллы отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из водного спирта. Получили 0,6 г α -метил- β -бензоилпропионовой кислоты с т. пл. 135° (литературные данные 135—136° [5]).

Полиметил-бис- Δ^2 -пирролиноны-5. Смешивали 0,01 моля соответствующего диенамина с 0,02 моля малеинового ангидрида. После окончания экзотермической реакции реакционную смесь охлаждали. Для удаления исходных веществ образовавшуюся твердую массу кипятили с бензолом. Полиметил-бис- Δ^2 -пирролиноны-5 выделялись в виде порошков (табл. 4).

ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

VI. Δ^2 -ՊԻՐՈՒԼԻՆՈՆ-5-Ի ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

1. Ա. ՆԵՐՍԻԱՅԱՆ Լ Ա. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է տարբեր առաջնային և երկրորդային ենամինների փոխադրեցությունը մալեինաթթվի և ցիտրակոնաթթվի անհիդրիդների հետ:

Ուլտրամանուշակագույն, ինֆրակարմիր սպեկտրների և էլեմենտար անալիզի արդյունքների, ինչպես նաև սինթեզված միացությունների քիմիական փոխարկումների հիման վրա ցույց է տրված, որ ռեակցիայի մեխանիզմը, ըստ որի մալեինաթթվի անհիդրիդի միացումը կատարվում է ըստ ենամինի β -ածխածնի՝ հետագա ներմուկեկուլային ացիլմամբ, առաջացնելով Δ^2 -պիրրոլինոն-5, ընդհանուր է I, II տիպի կառուցվածք ունեցող ենամինների համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Азбалаян, Л. А. Норсисян. Арм. хим. ж., 22, 40 (1969).
2. С. А. Grob, P. Anklil, Helv. Chim. Acta, 32, 2023 (1949).
3. R. Lukeš, A. Zobačova, Coll., 24, 3189 (1959); W. O. Emery, Ber., 23, 3762 (1890); R. Lukeš, R. Blaha J. Kloubek, Chem. Lysty, 50, 278 (1956); S. U. Gllickman, A. C. Core, J. Am. Chem. Soc., 67, 1017 (1945); H. Adkins, G. W. Whitman, J. Am. Chem. Soc., 64, 150 (1942).
4. A. T. Mason, Ber., 20, 274 (1887).
5. T. Klobb, Bl [3], 23, 511. A. Oppenheim, Ber., 34, 4228 (1901).