

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.333+547.564.4

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
 ЕНАМИНОВ

IV. КОНДЕНСАЦИЯ *n*-АНИЗИДИНА И *n*-ТОЛУИДИНА
 С АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН и В. О. БАБЯН

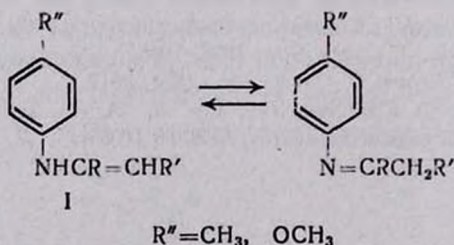
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 26 V 1970

Изучена возможность получения енаминов конденсацией *n*-замещенных первичных ароматических аминов с кетонами алифатического ряда. Изучена способность *N*-алкенил-*n*-анизидинов и *n*-толуидинов, ранее не описанных в литературе, к различным превращениям.

Табл. 7, библи. ссылки 7.

В данной работе изучалась реакция конденсации *n*-анизидина с диметил-, метилэтил-, метилизобутил-, этиламил- и диизобутилкетонами и *n*-толуидина с диметил-, метилэтил-, метил-*n*-пропил-, метил-*n*-бутил- и диизобутилкетонами. Конденсация проводилась ранее описанным методом [1]; получен ряд *N*-алкенил-*n*-анизидинов и *N*-алкенил-*n*-толуидинов (I).

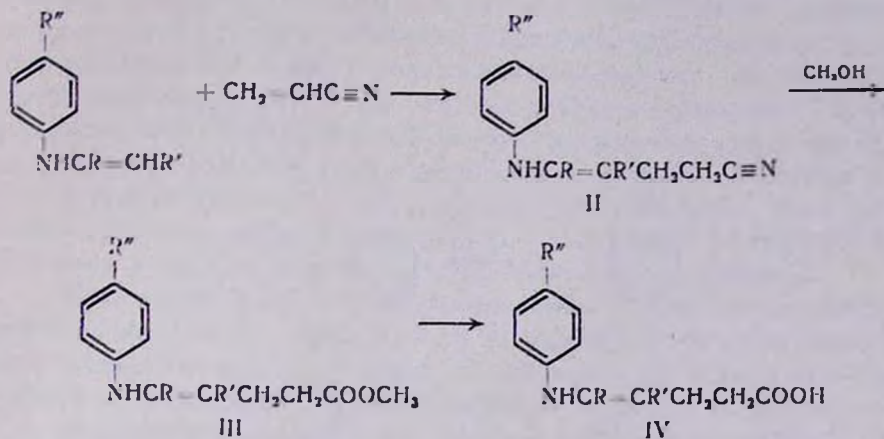


Окислением *N*-изопропенил-*n*-анизидина и *N*-изопропенил-*n*-толуидина получены соответственно *n*-ацетанизидид и *n*-ацетотолуидид, образование которых подтверждает наличие енамина I, в ИК спектре которого ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{OCH}_3$) имеются поглощения при частотах: 3320 (NH), 3080, 880 см^{-1} (одноразомещенная винильная группа).

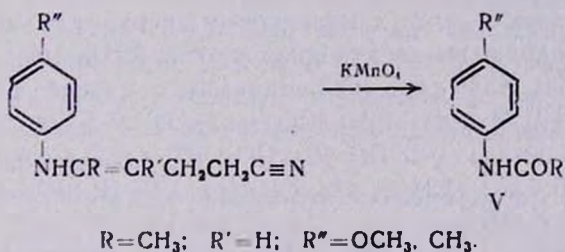
В случае I ($\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$) имеются поглощения 3332 (NH), 3070, 885 см^{-1} (винильная группа).

Конденсацией полученных енаминов с акрилонитрилом получены нитрилы II. Цианэтирование идет по β -углеродному атому енамина [2,3].

Кислоты IV получены путем щелочного гидролиза соответствующих эфиров III.



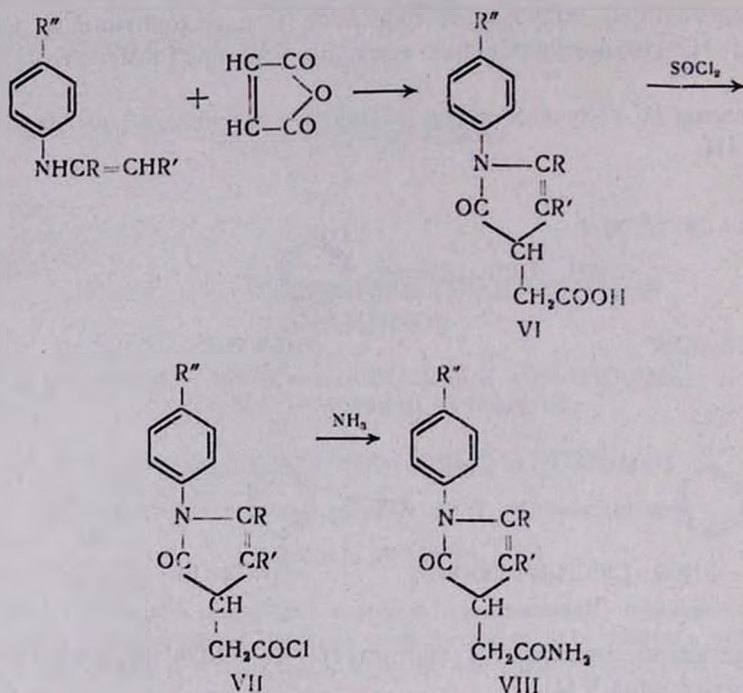
Окислением нитрилов II соответственно получены *n*-ацетанизид и *n*-ацетотолуид V [4].



В ИК спектре нитрила II ($\text{R}=\text{CH}_3; \text{R}'=\text{H}; \text{R}''=\text{OCH}_3$) имеются поглощения 2250–2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1625 см^{-1} (двузамещенная винильная группа; в случае II ($\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3; \text{R}'=\text{H}$)—2255–2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1625 см^{-1} (двузамещенная винильная группа); в спектре же эфира III ($\text{R}=\text{CH}_3; \text{R}'=\text{H}; \text{R}''=\text{OCH}_3$)—1220–1175 (сложноэфирная группа), 1225–1175 см^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

В спектре кислоты IV ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{H}; \text{R}''=\text{OCH}_3$) найдены поглощения 3125 (OH) и 1710 см^{-1} (CO в CO_2H); в случае IV ($\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3; \text{R}'=\text{H}$) 3120 (OH) и 1715 см^{-1} (CO в CO_2H).

Взаимодействием енаминов I с малеиновым ангидридом получены соответствующие *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусные кислоты VI [5]. Действием на последние хлористым тионилем выделены соответствующие хлорангидриды VII, взаимодействием которых с аммиаком получены амиды VIII.



В ИК спектре аддукта с малеиновым ангидридом VI ($R=R'=\text{CH}_3$; $R''=\text{OCH}_3$) обнаружены следующие частоты: 1700—1690 (CO в CO_2H); 3200—3100 (OH), 1645 см^{-1} (CO амидный); в случае VI ($R=R'=\text{CH}_3$, $R'=\text{H}$)— 3290—3120 (OH) 1695 (CO в CO_2H), 1635 см^{-1} (CO амидный).

В спектре амида VIII ($R=R'=\text{CH}_3$; $R''=\text{OCH}_3$) имеется поглощение 3194—3125 см^{-1} (NH_2), а в спектре VIII ($R=R'=\text{CH}_3$; $R'=\text{H}$)— 3190—3122 см^{-1} (NH_2).

На основании данных ИК спектроскопии, элементарного анализа и литературных данных [6] следует полагать, что у нас получается не малеаниловая кислота, а *N*-*п*-анизил- и *N*-*п*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусные кислоты.

Чистоту полученных веществ определяли методом хроматографии. Анализы проведены на хроматографе ЛХМ-8М. Твердым носителем служил целит-545, размер зерен 80—100 меш. В качестве жидкой фазы использованы Tween-80 и Apison-Z. Обработка твердого носителя проводилась согласно методике, описанной в [7]. Анализы проводились при температуре колонки от 200 до 240°. Газ-носителем служил He, скорость 100 мл/мин. Длина колонки 2 м, ток моста 150 ма. Чистота основных продуктов составила 90—95%.

Экспериментальная часть

N-Изооктенил-*п*-анизидин (I, $R=\text{C}_2\text{H}_5$; $R'=\text{C}_4\text{H}_9$; $R''=\text{OCH}_3$). К смеси 12,3 г (0,1 моля) *п*-анизидина в 20—25 мл сухого толуола добавляли 1 мл муравьиной кислоты и в течение 10—15 минут по каплям добавляли 12,8 г (0,1 моля) этиламилкетона. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 6—7 часов. Образовавшуюся воду удаляли в насад-

ку Дина-Старка, после чего в небольшом вакууме—толуол. Получено 17,4 г (74,7%) кристаллического вещества белого цвета.

Аналогичным образом получены остальные *N*-алкенил-*n*-анизидины и *n*-толуидины, константы которых приведены в таблице 1.

Нитрил *n*-анизидил-*N*- α -этил- β -бутилвинилпропионовой кислоты (II, $R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; $R''=OCH_3$). К смеси 4 г (0,017 моля) *N*-изооктенил-*n*-анизидина и 4 мл уксусной кислоты при перемешивании по каплям добавляли 0,9 г (0,017 моля) свежеперегнанного акрилонитрила. Смесь нагревали в течение 20—25 часов. После охлаждения продукт экстрагировали эфиром, эфирный экстракт высушивали хлористым кальцием и после удаления эфира перегоняли в вакууме. Получено 3,3 г (72%) кристаллического вещества бледно-розового цвета. Этим же методом получены нитрилы *n*-анизидил- и *n*-толил-*N*- α , β -алкилвинилпропионовых кислот, константы которых приведены в таблице 2.

Метилловый эфир *n*-анизидил-*N*- α -этил- β -бутилвинилпропионовой кислоты (III, $R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; $R''=OCH_3$). В 10 г сухого метанола при охлаждении льдом в течение 20—30 минут пропускали сухой хлористый водород. Затем при перемешивании в течение 10 минут по каплям прибавляли 3 г (0,014 моля) нитрила *n*-анизидил-*N*- α -этил- β -бутилвинилпропионовой кислоты. Перемешивание продолжали при нагревании на водяной бане 10—12 часов. После охлаждения смесь отфильтровывали, метанол удаляли в небольшом вакууме, прибавляли 50 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушивали хлористым кальцием и удаляли эфир. Получено 2,51 г (76,1%) кристаллического вещества белого цвета. Константы аналогично полученных метиловых эфиров *n*-анизидил- и *n*-толил-*N*- α , β -алкилвинилпропионовых кислот приведены в таблице 3.

***n*-Анизидил-*N*- α -этил- β -бутилвинилпропионовая кислота (IV, $R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; $R''=OCH_3$).** Смесь 1,3 г (0,009 моля) эфира *n*-анизидил-*N*- α -этил- β -бутилвинилпропионовой кислоты и 10 г 10%-ного водного раствора NaOH нагревали на водяной бане 8—10 часов. Нагревание продолжали до полного удаления воды, остаток обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушивали сернокислым магнием. После удаления эфира получено 0,98 г (82,2%) кристаллического вещества белого цвета. Аналогичным методом были получены *n*-анизидил- и *n*-толил-*N*- α , β -алкилвинилпропионовые кислоты, константы которых приведены в таблице 4.

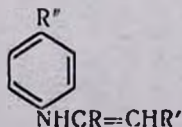
***N*-Ацетил-*n*-анизидин (V, $R=CH_3$; $R''=OCH_3$).** 10 г (0,046 моля) нитрила *n*-анизидил-*N*- α -метилвинилпропионовой кислоты и 900 мл H_2O нагревали на кипящей водяной бане; затем в течение 5 часов по порциям прибавляли 40 г мелко растертого перманганата калия. После окончания реакции раствор охладили, отфильтровали выпавшую двуокись марганца и дважды промыли теплой водой. Фильтрат упарили до объема 100—150 мл и подкислили концентрированной соляной кислотой до кислой реакции (на конго). При этом выпали кристаллы, которые отфильтровали и высушили. Получено 5,33 г (70,2%) кристаллического

R	R'	R''	Молекулярная формула
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₀ H ₁₃ ON ¹⁾
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₁ H ₁₅ ON
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₅ H ₂₃ ON
CH ₃	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₃ H ₂₁ ON
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₅ ON ²⁾
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₀ H ₁₃ N
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₁ H ₁₅ N
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ N
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₃ H ₁₉ N
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₆ H ₂₅ N

¹⁾ Перекристаллизованы из метанола.

²⁾ Перекристаллизованы из ацетона.

Таблица 1

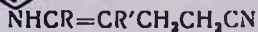
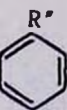


Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з. %					
		п а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
		C	H	N	C	H	N
72,68	50—51	73,06	8,16	8,04	73,60	7,90	8,50
69,80	58	74,81	8,10	7,25	74,52	8,41	7,94
74,93	60—61	77,63	9,34	6,21	77,28	9,82	6,09
70,55	73	76,13	8,41	7,01	76,40	8,82	6,83
66,00	76—77	77,20	10,71	5,40	77,73	10,12	5,61
70,00	64—65	80,30	9,00	9,09	81,63	8,85	9,52
65,20	68	82,07	9,13	9,00	82,00	9,31	8,69
81,10	71—72	81,71	9,07	7,85	82,29	9,71	8,00
55,00	80—81	81,92	9,31	7,62	82,55	10,05	7,40
66,13	83	82,87	11,07	6,03	83,12	10,82	6,06

R	R'	R''	Молекулярная формула
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₆ ON ₂
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₈ ON ₂
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₂ ON ₂
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₆ ON ₂
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₈ ON ₂
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₃ H ₁₆ N ₂
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₈ N ₂
CH ₃	C ₃ H ₅	CH ₃	C ₁₅ H ₂₀ N ₂
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₆ H ₂₂ N ₂
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₈ N ₂

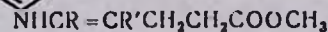
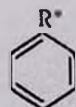
¹ Перекристаллизация из эфира.

Таблица 2



Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
		н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
		С	Н	N	С	Н	N
83,10	110—111	72,00	7,19	12,38	72,22	7,40	12,96
89,28	128—129	72,89	7,38	12,00	73,04	7,82	12,17
81,65	131—132	74,14	8,09	10,29	74,41	8,52	10,85
72,00	151—152	75,21	8,94	9,29	75,52	9,09	9,79
79,00	163—164	76,01	9,11	9,18	76,00	9,33	9,33
82,35	139—140	77,44	7,85	13,41	78,00	8,08	14,07
81,59	150—151	78,28	8,00	12,90	78,50	8,41	13,09
76,37	162	78,42	8,62	12,13	78,94	8,70	12,36
78,90	168—169	79,01	8,94	11,13	79,31	9,09	11,58
80,62	174—175	80,08	9,18	9,45	80,30	9,85	9,85

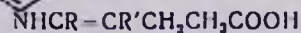
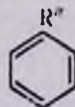
Таблица 3



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C ¹	А н а л и з, %					
						п а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
						С	Н	N	С	Н	N
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	84,26	103	67,06	7,36	5,50	67,46	7,63	5,61
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₃ N	82,00	115—116	68,14	7,52	5,11	68,44	7,98	5,32
CH ₃	<i>н.зо.</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₇ H ₂₃ O ₃ N	80,80	123—124	69,95	8,19	4,38	70,10	8,55	4,81
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₅ O ₃ N	76,14	142—143	71,10	8,92	4,11	71,47	9,09	4,38
<i>н.зо.</i> -C ₄ H ₉	<i>н.зо.</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₃ N	79,22	158	71,89	9,13	3,93	72,07	9,30	4,29
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	84,77	121—122	71,98	8,00	5,78	72,10	8,105	6,00
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N	80,73	128—129	72,48	8,16	5,57	72,87	8,50	5,66
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₆ H ₂₃ O ₂ N	79,28	135—136	73,18	7,96	5,08	73,56	8,19	5,36
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₇ H ₂₅ O ₂ N	83,15	141	73,85	8,93	4,62	74,18	9,09	5,09
<i>н.зо.</i> -C ₄ H ₉	<i>н.зо.</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₂ N	78,90	161—162	75,29	9,31	3,96	75,70	9,70	4,41

¹ Перекристаллизация из ацетона.

Таблица 4



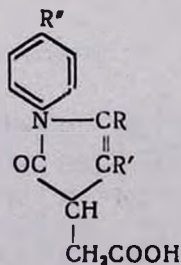
R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
						н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
						С	Н	N	С	Н	N
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₃ N ¹	76,55	121—122	66,08	7,08	5,39	66,38	7,23	5,95
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	80,26	127—128	67,18	6,39	5,28	67,46	6,82	6,62
CH ₃	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₃ O ₃ N	78,83	132	68,99	8,13	4,87	69,31	8,30	5,05
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₇ O ₃ N	82,20	138—139	70,36	8,39	4,18	70,81	8,85	4,59
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₃ N	80,84	152—153	71,09	8,89	3,98	71,49	9,09	4,38
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N ²	83,13	141—142	71,00	7,39	6,16	71,23	7,76	6,39
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	75,00	148	71,97	7,96	5,85	72,10	8,15	6,01
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N	78,93	161—162	72,33	8,26	5,31	72,87	8,50	5,66
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₆ H ₂₃ O ₂ N	83,15	173	73,19	8,45	5,08	73,56	8,81	5,36
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₂ N	80,00	179—180	74,99	9,47	4,36	75,24	9,83	4,62

¹ Перекристаллизованы из четыреххлористого углерода.

² Перекристаллизованы из метанола.

R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₅ O ₄ N	74,18
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₅ H ₁₇ O ₄ N	80,00
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₇ H ₂₁ O ₄ N	73,47
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₅ O ₄ N	71,26
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ N	79,63
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₄ H ₁₅ O ₃ N	85,00
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₁₇ O ₃ N	73,35
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₆ H ₁₉ O ₃ N	70,00
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₇ H ₂₁ O ₃ N	76,20
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₂₇ O ₃ N	79,51

Таблица 5

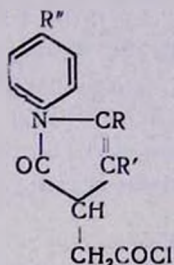


Т. пл., °C	А н а л и з, %					
	н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
168—169 из эфира	63,98	5,26	5,81	64,36	5,74	5,38
176—177 из эфира	61,00	6,01	4,95	60,41	6,18	5,09
203 из ацетона	67,00	6,30	4,92	67,32	6,99	4,62
180 из ацетона	60,96	7,50	4,11	61,19	7,55	4,22
219—220 из гексана	69,09	7,55	4,00	69,56	7,82	4,08
224—225 из эфира	68,01	5,89	5,39	68,57	6,12	5,70
199—200 из ацетона	69,11	6,13	5,22	69,49	6,56	5,41
236—237 из эфира	70,08	6,36	5,40	70,32	6,95	5,13
228—229 из метанола	68,27	6,85	4,23	68,68	7,07	4,80
241 из ацетона	72,34	7,93	4,13	72,94	8,20	4,24

вещества белого цвета, т. пл. 137—138°. Найдено %: С 65,18; Н 6,41; N 8,00. $C_9H_{11}O_2N$. Вычислено %: С 65,45; Н 6,66; N 8,48.

N-Ацетил-*n*-толуидин (*V*, $R=R'=CH_3$). Аналогично предыдущему опыту из 10 г (0,05 моля) нитрила *n*-толуидил-*N*- α -метилвинилпропионовой кислоты, 900 мл H_2O и 40 г мелкоаерстогото перманганата калия получено 5,44 г (73,6%) кристаллического вещества, т. пл. 146—147°. Найдено %: С 72,00; Н 6,98; N 9,10. $C_9H_{11}ON$. Вычислено %: С 72,48; Н 7,38; N 9,39.

Таблица 6



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %	
						найденно	вычислено
						Cl	Cl
CH ₃	H	OCH ₃	$C_{14}H_{14}O_3NCl^{1)}$	80,18	123	11,98	12,52
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	$C_{15}H_{16}O_3NCl$	84,35	131—132	11,79	12,09
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	$C_{17}H_{20}O_3NCl$	81,30	144	10,99	11,04
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	$C_{19}H_{24}O_3NCl$	78,84	158—159	10,15	10,80
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	$C_{20}H_{26}O_3NCl$	78,16	171—172	9,48	9,76
CH ₃	H	CH ₃	$C_{14}H_{14}O_2NCl^{2)}$	82,18	149	12,96	13,41
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$C_{15}H_{16}O_2NCl$	79,58	162—163	12,28	12,70
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	$C_{16}H_{18}O_2NCl$	82,15	168—169	11,92	12,10
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	$C_{17}H_{20}O_2NCl$	81,66	183—184	11,81	11,65
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	$C_{20}H_{26}O_2NCl$	75,91	199—200	10,48	10,25

¹⁾ Перекристаллизованы из гексана.

²⁾ Перекристаллизованы из гептана.

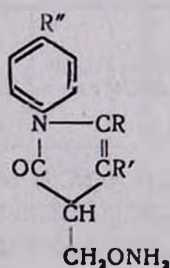
N-*n*-Анизил- Δ^2 -2-этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусная кислота ($R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; $R''=OCH_3$). К 10 г (0,04 моля) *N*-изооктенил-*n*-анизидина в 30 мл сухого бензола постепенно присыпали 3,93 г (0,04 моля) малеинового ангидрида. Реакция экзотермична. Образовавшуюся густую массу оставляли стоять на ночь, отделяли соответствующую кислоту. Получено 10,11 г (71,2%) кристаллического вещества желтого цвета. Константы аналогично полученных *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусных кислот приведены в таблице 5.

Хлорангидрид N-*n*-анизил- Δ^2 -2-этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусной кислоты (*VII*, $R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; $R''=OCH_3$). Смесь 5 г

(0,015 моля) *N*-*n*-анизил- Δ^2 -2-этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусной кислоты и 50 мл хлористого тионила в 20–30 мл сухого бензола нагревали с обратным холодильником в течение часа. Смесь оставляли 5 часов, после чего бензол удаляли. Получено 3,9 г (78,8%) кристаллического вещества желтого цвета. Аналогично получены все хлорангидриды *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусных кислот, константы которых приведены в таблице 6.

Амид *N*-анизил- Δ^2 -2-этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусной кислоты (VIII, $R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; $R''=OCH_3$). В раствор 3,4 г (0,01 моля) хлорангидрида *N*-*n*-анизил- Δ^2 -этил-3-бутилпирролин-5-он-4-уксусной кислоты в течение 30 минут пропускали сухой аммиак. После удаления избытка аммиака слабым нагреванием на водяной бане и отгонкой бензола получено 2,5 г (80,8%) кристаллического вещества белого цвета. Константы аналогично полученных амидов *N*-*n*-анизил- и *N*-*n*-толил- Δ^2 -пирролин-5-он-4-уксусных кислот приведены в таблице 7.

Таблица 7



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %	
						найдено	вычислено
						N	N
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ N ₂	79,94	101–102 из метанола	10,22	10,76
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ N ₂	81,40	119–120 из метанола	9,87	10,22
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ N ₂	77,51	129–130 из метанола	8,98	9,27
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₆ O ₃ N ₂	80,82	148 из эфира	8,41	8,83
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₂₀ H ₂₈ O ₃ N ₂	83,19	163–164 из эфира	8,02	8,14
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₂ ¹⁾	80,83	125–126 ¹	11,06	11,40
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ N ₂	81,11	150–151	11,04	10,62
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₆ H ₂₀ O ₂ N ₂	79,84	171–172	10,00	10,29
CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₇ H ₂₂ O ₂ N ₂	78,97	177	10,01	9,81
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₂₈ O ₂ N ₂	80,16	188–189	8,13	8,53

¹ Перекристаллизованы из ацетона.

ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

IV. պ-ԱՆԻՉԻԴԻՆԻ և պ-ՏՈՒՆՆԻԴԻՆԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՆ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Լ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ալիֆատիկ շարքի կետոնների հետ պ-անիդիդինի և պ-տուլուիդինի փոխներգործության ռեակցիան։ Ուսումնասիրված են ստացված N-ալկենիլ-պ-անիդիդինների և N-ալկենիլ-պ-տուլուիդինների մի շարք փոխարկումները և ստացված են մի շարք ածանցյալներ՝ թթուներ, բյուրանհիդրիդներ, ամիդներ, նիտրիլներ և էսթերներ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабалян, Л. Г. Григорян, Л. М. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 702 (1969).
2. С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамиян, Арм. хим. ж., 20, 45 (1967).
3. R. W. Layer, Chem. Rev., 63, 489 (1963).
4. A. S. Dehn, J. Am. Chem. Soc., 34, 1465 (1912).
5. С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).
6. J. Anschütz, Ber., 20, 3215 (1887).
7. Э. Байер, Хроматография газов, Изд. ИЛ, Москва, 1961, стр.104.