

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ N-ХЛОРМЕТИЛПИРРОЛИДОНА И N-ХЛОРМЕТИЛКАПРОЛАКТАМА К НЕКОТОРЫМ НЕНАСЫЩЕННЫМ СИСТЕМАМ

С. А. ВАРТАНЯН и А. О. ТОСУНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

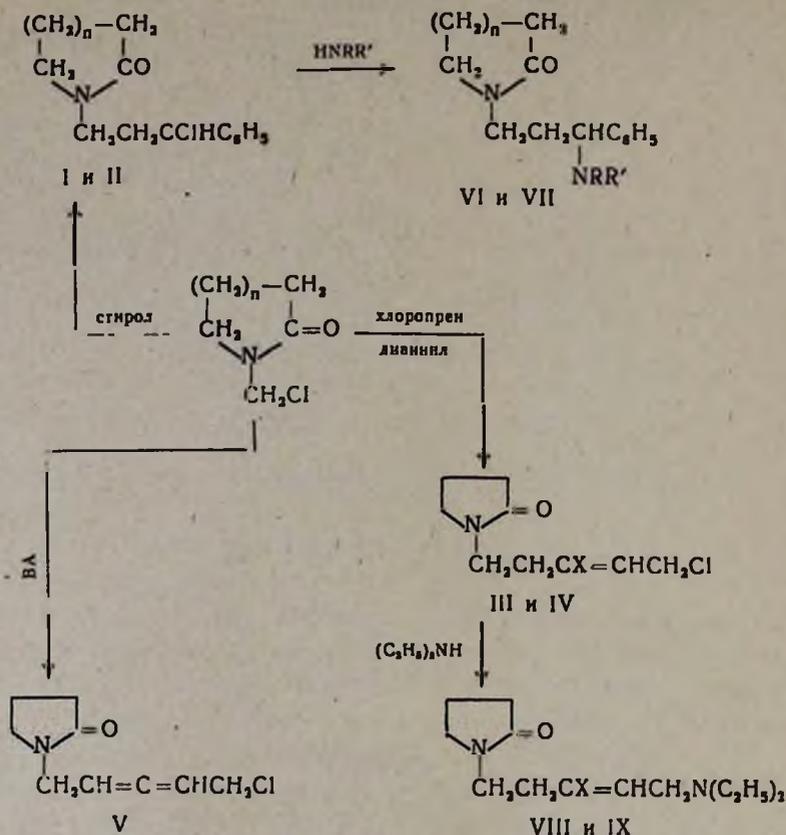
Поступило 30 XII 1970

В течение последних лет в нашей лаборатории были изучены реакции присоединения хлорэфиров к этиленовым, диеновым, винил- и дивинилацетиленовым системам [1]. В литературе отсутствуют данные о присоединении N-хлорметилсодержащих соединений к кратным связям.

В настоящей работе мы впервые попытались осуществить присоединение N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама к стиролу, хлоропрену, дивинилу и винилацетилену с целью синтеза новых аминоксоединений, которые могут быть использованы для получения новых биологически активных соединений. Оказалось, что в присутствии хлористого цинка и хлористого олова N-хлорметилпирролидон и N-хлорметилкапролактамы способны присоединяться к упомянутым соединениям с кратными связями. Показано, что присоединение происходит аналогично, но труднее, чем в случае хлорметилэфиров.

Присоединением N-хлорметилпирролидона к стиролу получен N-(2-фенил-3-хлорпропил)пирролидон (I). К хлоропрену N-хлорметилпирролидон присоединяется в положение 1,4 с образованием N-(3,5-дихлор-3-пентенил)пирролидона (III), аналогичным образом к дивинилу с образованием N-(5-хлор-3-пентенил)пирролидона (IV) и к винилацетилену в 1,4-положение, образуя N-(5-хлор-2,3-пентаденил)пирролидон (V).

Аналогично N-хлорметилпирролидону, N-хлорметилкапролактамы присоединяются к стиролу с образованием N-(3-фенил-3-хлорпропил)капролактама (II).



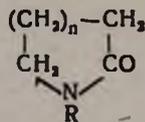
I, $n=1$; II, $n=2$; III, $X=\text{Cl}$; IV, $X=\text{H}$; VI, $R=R'=\text{CH}_3$; VII, $R=R'=\text{C}_2\text{H}_5$;
VIII, $X=\text{Cl}$; IX, $X=\text{H}$

Взаимодействием диметил- и диэтиламинонов с хлоридами I, III, IV синтезированы соответствующие третичные амины—*N*-(3-фенил-3-диметиламинопропил)-(VI), *N*-(3-фенил-3-диэтиламинопропил)-(VII), *N*-(3-хлор-5-диэтиламино-3-пентенил)-(VIII) и *N*-(5-диэтиламино-3-пентенил)пирролидоны (IX).

В ИК спектрах аминов VI и VII найдены характерные частоты карбонильной группы (1680 см^{-1}), двойных связей в бензоле ($1600\text{—}1595 \text{ см}^{-1}$) и CH -групп бензола (3030 см^{-1}). В хлориде III ($X=\text{Cl}$) найдена двойная связь (1610 см^{-1}), а в хлориде V—аленовая группа (1952 см^{-1}).

Экспериментальная часть

Присоединение N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама к ненасыщенным системам. Смесь 0,1 моля *N*-хлорметилпирролидона или *N*-хлорметилкапролактама [2], 0,1 моля соответствующего ненасыщенного соединения, 1 г хлористого цинка в 30 мл сухого бензола перемешивалась в течение 20—30 часов при 20—30°. По окончании реак-



№ соеди- нения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰
I	n=1; CH ₂ CH ₂ CHClC ₆ H ₅	62,3	195—197/4	1,5795
II	n=2; CH ₂ CH ₂ CHClC ₆ H ₅	31,0	202—203/2	1,5665
III	n=1; CH ₂ CH ₂ CCl=CHCH ₂ Cl	31,9	165—167/4	1,5248
IV	n=1; CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂ Cl	27,7	160—162/4	1,5160
V	n=1; CH ₂ CH=C=CHCH ₂ Cl	27,5	153—155/5	1,5290
VI	n=1; CH ₂ CH ₂ CHN(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	66,6	192—194/6	1,5780
VII	n=1; CH ₂ CH ₂ CHN(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅	59,4	199/5	1,5761
VIII	n=1; CH ₂ CH ₂ CCl=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	61,0	172—174/5	1,5020
IX	n=1; CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂ N(CH ₃) ₂	65,0	165—166/4	1,4945

Таблица

Молекулярная формула	А н а л и з, %			
	найдено		вычислено	
	Cl	N	Cl	N
$C_{13}H_{16}ClO$	14,68	5,84	14,94	5,89
$C_{14}H_{18}ClO$	9,98	5,94	10,13	5,56
$C_9H_{13}Cl_2O$	31,64	6,81	31,98	6,30
$C_9H_{14}ClO$	18,51	7,28	18,93	7,47
$C_9H_{13}ClO$	19,18	7,54	19,13	7,54
$C_{15}H_{22}ON_2$		11,40		11,38
$C_{17}H_{26}ON_2$		9,89		10,22
$C_{13}H_{23}ClON_2$	13,64	11,00	13,73	10,83
$C_{13}H_{24}ON_2$		12,01		12,50

ции смесь промывалась водой, высушивалась сульфатом магния. После удаления растворителя получены соответствующие продукты присоединения I—V, константы и выходы которых приведены в таблице. В случае применения хлористого олова выходы продуктов ниже.

Получение третичных аминов (VI—IX). Смесь 0,05 моля хлорида и 0,1 моля соответствующего амина взбалтывалась в течение 10—20 часов. После соответствующей обработки [1] выделены амины VI—IX. Константы и выходы аминов приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Усп. хим., 34, 637 (1965).
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 762; 1959, 901.