

УДК 542.91+547.239.+2

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЕНАМИНОВ

VI. КОНДЕНСАЦИЯ β -ХЛОРПРОПИОНИТРИЛА С ЕНАМИНАМИ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 27 IV 1971

Показано, что в условиях реакции Фриделя-Крафтса ароматические енамины взаимодействуют с β -хлорпропионитрилом, образуя соответствующие нитрилы N-алкенил-арилпропионовых кислот, из которых получены сложные эфиры. Щелочным гидролизом последних получены соответствующие кислоты.

Табл. 3, библиографических ссылок 6.

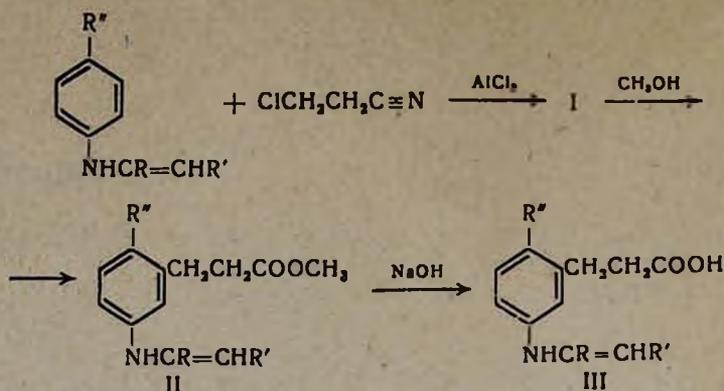
Продолжая исследования в области синтеза и превращений енаминов, в настоящем сообщении мы описываем реакцию ароматических енаминов с β -хлорпропионитрилом в присутствии хлористого алюминия.

Согласно литературным данным, цианэтилирование ароматических енаминов идет по β -углеродному атому [1,2]. Однако, исходя из данных ИК спектра продукта конденсации N-алкениланилина с акрилонитрилом, можно было предполагать, что цианалкилирование идет в ароматическом кольце, так как в спектре наблюдалась полоса поглощения 1,3-дизамещенного бензольного кольца в области $900-860\text{ см}^{-1}$. На основании этого нами [3] аддукту была приписана структура:



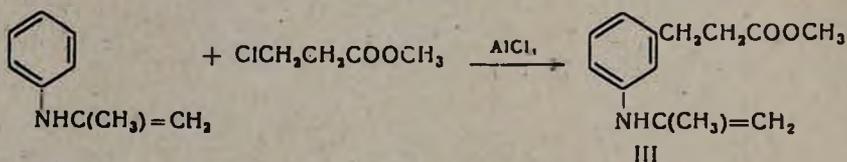
Однако позже [4] химическим путем было установлено, что в действительности цианэтилирование енаминов идет согласно литературным данным.

С целью получения продукта I мы конденсировали енамины ароматического ряда с β -хлорпропионитрилом в присутствии AlCl_3 . Полученные нитрилы I были переведены в соответствующие сложные эфиры II, щелочным гидролизом которых получены кислоты III.



Структуры полученных аддуктов установлены ИК спектрами, в которых обнаружены следующие частоты: (I. $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$) 3380 (NH); 1610—1615 ($=\text{CH}_2$); 2255 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$); в случае (I, $\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$) наблюдалась характерная полоса поглощения 1,2,4-трехзамещенного бензола в области 840, 810 cm^{-1} : Частота 1240—1210 характеризует алкоксильную группу эфиров II, 1710-группу $\text{C}=\text{O}$ (в COOH) кислоты III, а 3130—3120 cm^{-1} — OH -группу. С целью подтверждения структуры полученных продуктов соединение (I, $\text{R}''=\text{H}$) окислено перманганатом калия в водно-уксусном растворе, при этом получена *m*-ацетамидобензойная кислота, константы которой соответствуют литературным данным [5]. Чистоту нитрилов I и метиловых эфиров II определяли методом газо-жидкостной хроматографии. Чистота основных продуктов составляла 92—96%.

Встречный синтез метилового эфира *N*-изопропенил-*m*-аминофенилпропионовой кислоты осуществлен взаимодействием метилового эфира β -хлорпропионовой кислоты с *N*-изопропениланилином.



Константы полученного эфира совпали с константами ранее полученного продукта II. Смешанная проба плавилась без депрессии.

Экспериментальная часть

Нитрил N-изопропенил-*m*-аминофенилпропионовой кислоты (I, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$). К 5 г (0,037 моля) *N*-изопропениланилина при пере-

* Анализы проведены на хроматографе ЛХМ-8М. Твердым носителем служил Целит-545 с размером зерен 80—100 меш. В качестве жидкой фазы использованы Tween-80 и Apieson-Z. Обработка твердого носителя проводилась согласно методике, описанной в [6]. Анализы проводились при температуре колонки от 200 до 280°. Газом-носителем служил гелий, скорость 100 мл/мин. Длина колонки 2 м. Ток моста 150 ма.

мешивании добавили 0,5 г $AlCl_3$, после чего по каплям—2,685 г (0,03 моля) β -хлорпропионитрила. Реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 5 часов. На следующий день смесь разложили подкисленной водой, промыли эфиром, водный слой нейтрализовали безводным поташем. Собразовавшуюся кристаллическую массу экстрагировали эфиром, отфильтровали и перекристаллизовали. Получили 4,54 г (65,9%) кристаллического вещества белого цвета. Аналогичным образом были получены остальные нитрилы, константы которых приведены в таблице 1.

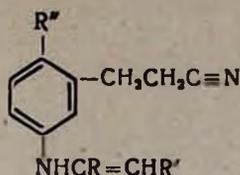


Таблица 1

R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С*	Анализ, %	
						найдено	вычислено
						N	N
CH ₃	H	H	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	65,9	75—76	15,10	15,05
CH ₃	CH ₃	H	C ₁₃ H ₁₆ N ₂	69,0	90—92	14,27	14,00
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₁₀	H	C ₁₇ H ₂₄ N ₂	70,2	115—116	10,99	10,93
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₈ H ₂₆ N ₂	69,1	123	10,42	10,37
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₂ O ₁₆ N ₂	70,1	93—95	13,94	14,00
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₈ N ₂	66,4	105—106	13,33	13,08
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₁₀	CH ₃	C ₁₈ H ₂₆ N ₂	78,3	120	10,49	10,37
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₈ N ₂	68,1	127—128	10,00	9,85
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₆ ON ₂	65,0	65—66	13,03	12,96
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₈ ON ₂	72,1	67—68	12,47	12,17
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₁₀	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₆ ON ₂	64,1	98—99	10,03	9,79
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₈ ON ₂	61,0	116—118	9,51	9,33

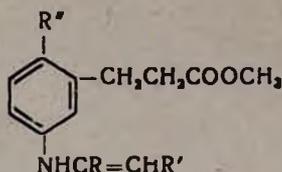
* Перекристаллизация из ацетона

Метилевый эфир N-изопропенил-м-аминофенилпропионовой кислоты (II, R=CH₃; R'=R''=H). В 10 г метанола при охлаждении льдом в течение 30 минут пропускали сухой хлористый водород, а затем при перемешивании добавили 2,5 г (0,013) моля нитрила *N*-изопропенил-*м*-аминофенилпропионовой кислоты. Смесь нагревали на водяной бане в течение 10 часов. После охлаждения ее отфильтровали, метанол удалили, прибавили 50 мл воды и экстрагировали эфиром*. Эфирный экстракт высушили сульфатом магния и эфир отогнали в вакууме. Получили

* Образование соли амина исключается, так как при действии на енамины 2—4%-ного водного раствора соляной кислоты никаких изменений не происходит.

1,57 г (83,0%) кристаллического вещества светло-желтого цвета. Константы аналогично полученных метиловых эфиров приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С*	Анализ, %	
						найдено	вычислено
						N	N
CH ₃	H	H	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	83,0	69—70	6,57	6,39
CH ₃	CH ₃	H	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	73,1	83—84	5,93	6,009
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₀	H	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	68,9	99—100	4,13	4,77
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₆ H ₂₀ O ₂ N	70,0	117—118	4,03	4,62
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	80,1	79—81	5,89	6,008
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N	73,4	97—98	5,17	5,66
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₀	CH ₃	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	74,5	109	4,91	4,62
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₂ N	63,0	113—114	4,70	4,41
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	76,5	59—60	5,91	5,62
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₃ N	61,3	62—63	5,11	5,32
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₀	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₀ O ₃ N	80,3	78—79	4,97	4,38
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₃ N	79,1	99—100	4,66	4,20

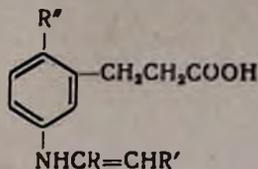
* Перекристаллизация из эфира.

N-Изопропенил-*m*-аминофенилпропионовая кислота (III, R = CH₃; R' = R'' = H). Смесь 3,2 г (0,014 моля) метилового эфира *N*-изопропенил-*m*-аминофенилпропионовой кислоты и 5 г 10%-ного водного раствора едкого натра нагревали на водяной бане 8—10 часов. Нагревание продолжали до полного удаления воды, после чего осадок обработали подкисленной водой, экстрагировали эфиром и экстракт высушили сульфатом магния. После удаления эфира получили 1,8 г (62,06%) кристаллического вещества белого цвета. Аналогично были получены остальные кислоты, константы которых приведены в таблице 3.

m-Ацетамидобензойная кислота. Смесь 18,6 г (0,1 моля) нитрила *N*-изопропенил-*m*-аминофенилпропионовой кислоты и 1240 мл воды нагревали на кипящей водяной бане; в течение 5—5,5 часов порциями добавляли 55 г мелко растертого перманганата калия. После окончания реакции раствор охладили, отфильтровали выпавшую двуокись марганца и тщательно промыли теплой водой. Фильтрат упа-

рили до объема 100 — 150 мл и подкислили соляной кислотой до кислой реакции (по конго). Выпавшие кристаллы отфильтровали, высушили и перекристаллизовали из этанола. Получили 7,35 г (41,1%); т. пл. 249—250°.

Таблица 3



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С*	Анализ, %	
						найдено	вычислено
						N	N
CH ₃	H	H	C ₁₃ H ₁₅ O ₂ N	62,06	93—94	6,80	6,82
CH ₃	CH ₃	H	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	83,1	99—100	6,55	6,39
C ₂ H ₅	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₁₀	H	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N	84,6	126—128	5,37	5,09
<i>μ</i> 30-C ₄ H ₉	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₇	H	C ₁₈ H ₂₇ O ₂ N	79,1	137	5,21	4,84
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	83,4	99	6,22	6,39
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	86,0	118—119	5,11	4,77
C ₂ H ₅	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₁₀	CH ₃	C ₁₆ H ₂₇ O ₂ N	73,1	130	5,23	4,84
<i>μ</i> 30-C ₄ H ₉	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₂ N	73,6	134—135	5,01	4,62
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₃ N	80,1	75—76	6,22	5,95
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	74,3	80—81	6,00	5,62
C ₂ H ₅	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₁₀	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₇ O ₃ N	81,5	113	5,33	4,59
<i>μ</i> 30-C ₄ H ₉	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₃ N	75,5	124—125	4,81	4,31

* Перекристаллизация из метанола.

ԷՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՒՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

VI. β-բլորպրոպիոնի ԿՈՒԿԵՆՈՒՄԸ ԱՐՈՍԱՏԻԿ ՇԱՐԻ ԷՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Լ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ԿՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Վ. Օ. ԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յուլյ է տրված, որ արոմատիկ էնամինները ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայի պայմաններում փոխներգործում են β-բլորպրոպիոնիտրիլի հետ, առաջացնելով համապատասխան N-ալկենիլարիլպրոպիոնիտրիլներ, որոնց էսթերացմամբ ստացվել են էսթերներ, որոնց հիմնային հիդրոլիզով՝ համապատասխան N-ալկենիլարիլպրոպիոնաթթուներ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF ENAMINES

VI. CONDENSATION OF β -CHLOROPROPIONITRILE WITH
AROMATIC ENAMINES

L. M. GEVORKIAN, L. G. GRIGORIAN and V. H. BABAYAN

S u m m a r y

It has been shown that under the conditions of Fridel-Krafts reaction the aromatic enamines interact with β -chloropropionitrile leading to nitriles of N-alkenylarylpropionic acids. Corresponding esters and acids are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 20, 45 (1967).
2. R. V. Lauger, Chem. Rev., 63, 489 (1963).
3. Л. М. Геворгян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Сб. научных трудов Арм. пед. ин-та им. Х. Абовяна, вып. 1, стр. 29 (1970).
4. Л. М. Геворгян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 402 (1971).
5. Врил, J. Am. Chem. Soc., 43, 1320 (1921); С. А., 28, 1671 (1934).
6. Э. Бейер, Хроматография газов, ИЛ, Москва, 1961, стр. 104.