

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -АЛКИЛ- δ -ОКСИ- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ
С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

Г. Б. АРСЕЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, С. В. АРАКЕЛЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1971

Взаимодействием α -алкил- δ -окси- γ -валеролактонов с этилендиамином синтезированы с хорошими выходами соответствующие моно- и бис-лактамы, охарактеризованные в виде бензоатов.

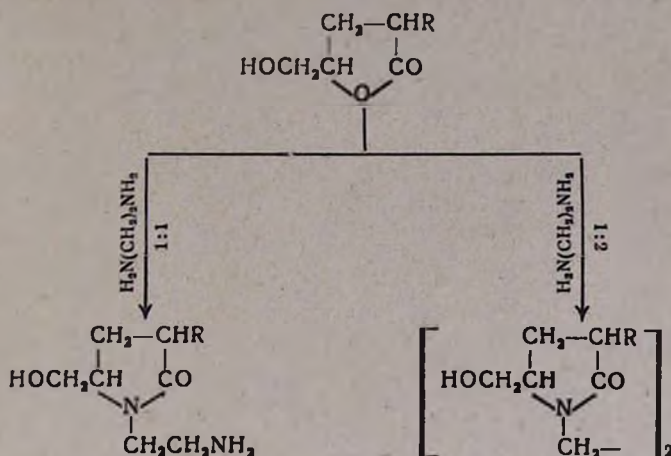
Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Реакция γ -лактонов с первичными диаминами мало изучена. Сравнительно подробно изучена реакция бутиролактона с этилен-, тетраметилен- и гексаметилендиаминами [1].

В автоклаве с большим избытком диамина при 280° был осуществлен синтез соответствующих N- ω -аминоалкилпирролидонов, а при синтезе бис-пирролидонов исходный лактон брался в 2 раза большем количестве, чем диамин (соотношение 2:1). До этой работы взаимодействие лактонов с первичными диаминами описано в общих чертах в одном патенте [2] без указания условий реакции.

Ранее нами была изучена реакция α -алкил- δ -арокси(фталимидо)- γ -валеролактонов с этилендиамином [3] и установлено, что в зависимости от соотношения исходных веществ можно получить как моно-, так и соответствующие бис-лактамы.

Интересно было изучить также взаимодействие ранее полученных α -алкил- δ -окси- γ -валеролактонов [4] с этилендиамином. Реакция проводилась в кипящем абс. толуоле. С хорошими выходами получались α -алкил- δ -окси- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактамы, а также в зависимости от условий реакции этан-1,2-N,N'-бис-(α -алкил- δ -окси- γ -валеролактамы) по следующей схеме:



$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

Первые два монолактама—высококипящие вязкие продукты, а остальные, в том числе и бис-лактамы—белые блестящие кристаллы, хорошо перекристаллизовывающиеся из этилового или изопропилового спирта. Остальные данные, касающиеся лактамов, приведены в табл. 1, 2.

Некоторые α -алкил- δ -окси- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактамы и этан-1,2-N,N'-бис-(α -алкил- δ -окси- γ -валеролактамы) охарактеризованы в виде бензоатов (табл. 3). Наличие лактамного кольца в полученных веществах установлено ИК спектром (полоса поглощения в области 1700 см^{-1}).

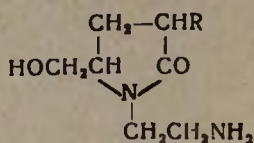
Экспериментальная часть

α -Алкил- δ -окси- γ -N-(β -аминоэтил)валеролактамы. Смесь 50 мл абс. толуола, 0,1 моля α -алкил- δ -окси- γ -валеролактона и 0,12 моля сухого этилендиамина нагревается до прекращения выделения воды в водоотделитель (12 час.). Затем под уменьшенным давлением удаляется толуол, остаток перегоняется в вакууме или, если он кристаллический, перекристаллизовывается из этилового или изопропилового спиртов (табл. 1).

Этан-1,2-N,N'-бис(α -алкил- δ -окси- γ -валеролактамы). Получается аналогично из 0,1 моля α -алкил- δ -окси- γ -валеролактона и 0,05 моля сухого этилендиамина в 50 мл толуола при нагревании в течение 20 час. в виде кристаллов (перекристаллизация из этилового или изопропилового спиртов) (табл. 2).

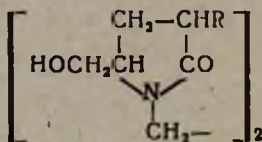
Взаимодействие полученных лактамов с хлористым бензоилом. Смесь 30 мл абс. толуола, 0,01 моля исходного лактама и 0,22 моля хлористого бензоила нагревается до прекращения выделения хлористоводородного газа. Затем удаляются растворитель и избыток хлористого бензоила (под уменьшенным давлением); кристаллы полученных бензоатов перекристаллизовываются из спирта (табл. 3).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	N, %	
					вычислено	найдено
CH ₃	88,1	130/2	—	C ₈ H ₁₆ O ₂ N ₂	16,27	15,96
C ₂ H ₅	60,4	133/2	—	C ₉ H ₁₈ O ₂ N ₂	15,05	15,24
C ₃ H ₇	65,6		110	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ N ₂	14,00	14,04
C ₄ H ₉	80,1		130	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ N ₂	13,08	13,17
изо-C ₄ H ₉	78,0		109	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ N ₂	13,08	13,21
C ₅ H ₁₁	70,1		105	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ N ₂	12,28	12,11
изо-C ₅ H ₁₁	81,7		118	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ N ₂	12,28	12,42
C ₆ H ₁₃	63,5		129	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ N ₂	11,57	11,48
C ₇ H ₁₅	66,7		120	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ N ₂	10,93	10,76
C ₁₀ H ₂₁	61,8		116	C ₁₇ H ₃₄ O ₂ N ₂	9,39	9,32

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	N, %	
				вычислено	найдено
CH ₃	63,4	109	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ N ₂	9,85	10,15
C ₂ H ₅	62,0	101	C ₁₆ H ₂₈ O ₄ N ₂	8,97	9,12
C ₃ H ₇	60,5	62	C ₁₈ H ₃₂ O ₄ N ₂	8,23	8,60
C ₄ H ₉	60,3	96	C ₂₀ H ₃₆ O ₄ N ₂	7,60	7,82
изо-C ₄ H ₉	60,6	67	C ₂₀ H ₃₆ O ₄ N ₂	7,60	7,25
C ₅ H ₁₁	61,0	68	C ₂₂ H ₄₀ O ₄ N ₂	7,07	7,41
изо-C ₅ H ₁₁	60,1	94	C ₂₂ H ₄₀ O ₄ N ₂	7,07	7,23
C ₆ H ₁₃	65,3	86	C ₂₄ H ₄₄ O ₄ N ₂	6,60	6,39
C ₇ H ₁₅	61,2	66	C ₂₆ H ₄₈ O ₄ N ₂	6,19	6,37
C ₁₀ H ₂₁	67,8	70	C ₃₂ H ₆₀ O ₄ N ₂	5,22	5,65

Таблица 3

R	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CHR} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH} \quad \text{CO} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{NH—CO—C}_6\text{H}_5 \end{array}$					$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CHR} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH} \quad \text{CO} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{—} \end{array} \right]_2$				
	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	N, %		Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	N, %	
				вычислено	найдено				вычислено	найдено
CH ₃	63,8	162	C ₂₂ H ₂₄ O ₄ N ₂	7,36	7,58	61,2	265	C ₂₂ H ₂₄ O ₄ N ₂	5,69	5,82
C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	68,2	226	C ₃₀ H ₃₀ O ₆ N ₂	5,38	5,60
C ₃ H ₇	60,2	220	C ₂₄ H ₂₈ O ₄ N ₂	6,83	6,80	—	—	—	—	—
C ₄ H ₉	63,4	265	C ₂₅ H ₃₀ O ₄ N ₂	6,63	6,51	65,8	229	C ₃₁ H ₄₁ O ₆ N ₂	4,86	4,42
изо-C ₄ H ₉	67,8	210	C ₂₅ H ₃₀ O ₄ N ₂	6,63	7,00	68,2	250	C ₃₁ H ₄₁ O ₆ N ₂	4,86	4,48
C ₅ H ₁₁	—	—	—	—	—	63,9	197	C ₃₃ H ₄₆ O ₆ N ₂	4,63	4,41
изо-C ₅ H ₁₁	64,5	243	C ₂₆ H ₃₂ O ₄ N ₂	6,42	6,54	65,1	208	C ₃₃ H ₄₆ O ₆ N ₂	4,63	4,29
C ₇ H ₁₅	66,1	160	C ₂₈ H ₃₆ O ₄ N ₂	6,03	6,19	—	—	—	—	—

**α -ԱԼԿԻԼ- δ -ՕԲՍԻ- γ -ՎԱԼԵՐՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ
ԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ՀԵՏ**

Հ. Բ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է նախկինում մեր սինթեզած α -ալկիլ- δ -օքսի- γ -վալերոլակտոնների և էթիլենդիամինի փոխազդման ուսումնասիրությանը, Ռեակցիան կատարվել է բացառապես տոլուոլի միջավայրում և նախած ելանյութերի քանակական հարաբերությունը, լավ էլքերով ստացվել են α -ալկիլ- δ -օքսի- γ -N-(β -ամինաէթիլ)վալերոլակտամներ և էթան-1,2-N,N'-բիս-(α -ալկիլ- δ -օքսի- γ -վալերոլակտամներ): Մոնոլակտամների մեծ մասը և բիս-լակտամները բյուրեղային նյութեր են և լավ վերաբյուրեղանում են էթիլ- և իզոպրոպիլ ալկոհոլներից: Ինչպես մոնո-, այնպես էլ բիս-լակտամների մի շարք ներկալացուցիչներ բնութագրված են բնչոքատներէ ձևով:

REACTION OF α -ALKYL- δ -HYDROXY- γ -VALEROLACTONS WITH ETHYLENDIAMINE

H. B. ARSENIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, S. V. ARAKELIAN and
M. T. DAHGHIAN

The reaction of α -alkyl- δ -hydroxy- γ -valerolactons with ethylenediamine in toluene produces α -alkyl- δ -hydroxy- γ -N- β -aminoethyl-valerolactams and ethane-1,2-N,N'-bis-(α -alkyl- δ -hydroxy- γ -valerolactams) in high yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1, W. Reppe, Lieb. Ann., 596, 176 (1955).
2. Герм. пат. 848500 (1952); [С. А., 48, 7054 (1954)].
3. Г. Б. Арсений, С. Т. Налбандян, С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 390 (1970).
4. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Науч. тр. ЕГУ, 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957).