

РЕАКЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ С N-АРИЛИМИДАМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. АГБАЛЯН и К. К. ЛУЛУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 III 1974

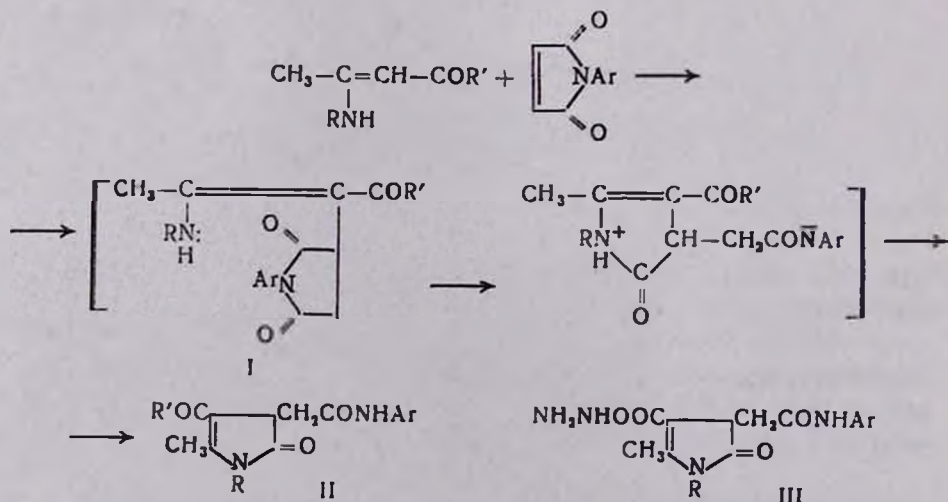
Показано, что при взаимодействии аминопроизводных ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-фенил- и N-(л-метоксифенил)имидами малеиновой кислоты образуются арилимыды замещенных Δ²-пирролинон-5,4-уксусных кислот.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии енаминов различного строения с ангидридами неперелечных дикарбоновых кислот образуются производные Δ²-пирролинона-5 [1].

Настоящее исследование посвящено изучению реакции акцепторно-сопряженных первичных и вторичных енаминов, аминопроизводных ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-фенил- и N-(л-метоксифенил)-имидами малеиновой кислоты.

Взаимодействие изучаемых енаминов с имидами как при комнатной температуре, так и при нагревании реакционной смеси на водяной бане привело к образованию производных Δ²-пирролинона-5, вопреки Робсону и Маркусу [2], которые сообщили о получении продукта Михаелевского присоединения при реакции N-фенилимида малеиновой кислоты с N-метиламинокротоновым эфиром.



Строение полученных веществ II установлено с помощью данных ИКС, ЯМР, масс-спектрологии и химическим путем.

В ИК спектрах имеются полосы поглощения, характеризующие амидный карбонил ($1680\text{--}1690\text{ см}^{-1}$) и карбонилы сопряженной сложнэфирной или кетонной групп ($1700\text{--}1710$ и $1720\text{--}1730\text{ см}^{-1}$). В ПМР спектре II ($R=\text{CH}_3$, $R'=\text{OC}_2\text{H}_5$, $R''=\text{C}_6\text{H}_5$) найден синглет NH протона CONHC_6H_5 группы, расположенный при 8,25 м. д., а в спектре II ($R=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R'=\text{OC}_2\text{H}_5$, $R''=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$)—синглет NH протона $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ группы при 10 м. д.

В масс-спектре II ($R=\text{H}$, $R'=\text{OC}_2\text{H}_5$, $R''=\text{C}_6\text{H}_5$) наряду с пиком молекулярного иона M^+ 302 найдены осколочные ионы с m/e 257, 256, 229, 227, 210, 209, 181, 137, 109, 94, 93, (метастабильные ионы m^* 218,7; 144,6; 103,7). Такая фрагментация подтверждает образование циклической структуры.

Установлено, что синтезированные соединения не титруются растворами минеральных кислот подобно енаминам, а при взаимодействии с гидразингидратом образуют гидразиды III, но не дигидразиды, которые неизбежно образовались бы из соединений структуры I.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборе UR-10 в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры ПМР получили на приборе «Varian» 60 Мгц в CDCl_3 в присутствии TMS. Масс-спектры сняты на приборе MX-1303.

N-Ариламиды 1-алкил-2-метил-3-карбэтокси(3-ацетил)- Δ^2 -пирролин-он-5,4-уксусных кислот (II). К смеси 0,01 моля енамина и 0,01 моля соответствующего имида малеиновой кислоты добавили 20 мл сухого эфира. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 3—6 час., с образовавшихся осадков декантировали эфир. Осадки перекристаллизовывали, либо переосаждали из растворителей, указанных в таблице.

Взаимодействие с гидразингидратом. 0,45 г (0,015 моля) I и 0,5 мл гидразингидрата нагревали на водяной бане 4 часа. Получили 0,3 г (75%) гидразида III ($R=\text{H}$; $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$) с т. пл. 240° (спирт). Найдено %: N 18,98. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено %: N 19,35. ИК спектр, см^{-1} : $\text{C}=\text{O}$ 1650, NH 3180, 3320.

Аналогично с выходом 45,2% получили гидразид III ($R=\text{CH}_3$; $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$), т. пл. $87\text{--}88^\circ$ (вода). Найдено %: N 19,06. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено %: N 18,52. ИК спектр, см^{-1} : $\text{C}=\text{O}$, 1650—1680, N H, 3160, 3350.

С выходом 42,3% получили гидразид III ($R=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}=\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), т. пл. $102\text{--}103^\circ$. Найдено %: N 14,43. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено %: N 14,19.

С выходом 41% получили гидразид III ($R=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}=\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), т. пл. $109\text{--}111^\circ$. Найдено %: N 13,60. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено %: N 13,71.

Таблица

Производные Δ^2 -пирролинона-5 (II)

Ag	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	А н а л и з, %					
					найденно			вычислено		
					C	H	N	C	H	N
C_6H_5	H	OC_2H_5	40.0	147 (спирт)	63,68	6,25	9,34	63,56	6,00	9,26
C_6H_5	CH_3	OC_2H_5	87.1	91 (водн. сп.)	64,17	6,01	9,17	64,54	6,37	8,85
C_6H_5	C_6H_5	OC_2H_5	64.0	74 (водн. сп.)	69,82	5,92	7,71	69,82	5,86	7,39
C_6H_5	$CH_2C_6H_5$	OC_2H_5	51.3	141 (спирт)	70,26	6,10	7,13	70,39	6,16	7,13
C_6H_5	CH_2CH_2CN	OC_2H_5	37.1	134 (спирт)	64,32	5,92	12,18	64,22	5,95	11,82
C_6H_5	H	CH_3	55.5	222 (абс. спирт)	65,92	5,84	8,84	66,28	5,92	10,28
C_6H_5	CH_3	CH_3	38.0	174 (спирт)	67,89	6,85	9,65	67,44	6,33	9,78
C_6H_5	C_6H_5	CH_3	84.2	170 (ацетон)	72,78	5,35	7,78	72,41	5,78	8,03
C_6H_5	$CH_2C_6H_5$	CH_3	59.1	110 (хлористый метилен— петролейный эфир)	72,83	5,70	8,16	72,92	6,12	7,72
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	H	OC_2H_5	76.5	132 (спирт)	61,38	6,08	8,10	61,44	6,06	8,42
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	CH_3	OC_2H_5	57.8	152 (спирт)	62,29	6,93	8,39	62,42	6,40	8,08
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	OC_2H_5	40.6	167 (спирт)	68,09	5,95	6,30	67,23	5,92	6,85
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	$CH_2C_6H_5$	OC_2H_5	67.5	141 (спирт)	68,19	6,35	6,15	68,23	6,20	6,62
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	CH_2CH_2CN	OC_2H_5	46.1	142 (спирт)	62,37	5,96	10,70	62,34	6,01	10,90
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	H	CH_3	49.8	125—127 (водн. сп.)	63,71	6,25	9,03	63,58	6,00	9,26
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	CH_3	CH_3	59.8	132 (водн. сп.)	64,75	6,24	8,50	64,52	6,37	8,75
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	CH_3	48.0	119 (водн. сп.)	69,74	5,43	7,33	69,84	5,86	7,40
$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	$CH_2C_6H_5$	CH_3	56.1	125 (водн. сп.)	71,11	6,19	7,12	70,41	6,14	7,13

ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԻԱԿՑԻԱՆ
ՄԱԼԵԻՆԱԹԹՎԻ N-ԱՐԻԼԻՄԻԴԻՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ս. Գ. ԱՂԲԱՆՅԱՆ և Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ացետաքացախաթթվի և ացետիլացետոնի ամինա-
ածանցյալների փոխադրեցութունը մալեինաթթվի N-ֆենիլ- և N(պ-մեթօքսի-

Ֆենիլ) իմիդների հետ բերում է տեղակալված Δ^2 -պիրրոլինոն-5,4-քացախա-
թթուների արիամիդների:

REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ENAMINES WITH N-ARYLIMIDES OF MALEIC ACID

S. G. AGHBALIAN and K. K. LULUKIAN

It has been shown that by the interaction of aminoderivatives of acetylacetone and ethylacetoacethat with N-phenyl- and N-(*n*-methoxy-phenyl)imides of maleic acid arylamides of substituted Δ^2 -pyrrolinon-5,4-acetic acids have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалин, Л. А. Нерсисян, Арм. хим. ж., 22, 40 (1969); 23 741, 918 (1970).
2. J. H. Robson, E. Markus, Chem. and Ind, 1970, 1022.