

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ N-ХЛОРМЕТИЛПИРРОЛИДОНА И N-ХЛОР-  
МЕТИЛКАПРОЛАКТАМА С МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ АЦЕТО-  
УКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ И НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ  
ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНЯТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 X 1973

Получены этиловые эфиры 2-оксопирролидинометил- и 1-метилкапролактилацето-  
уксусных кислот и подвергнуты некоторым химическим превращениям.

Табл. 5, библи. ссылок 6.

Взаимодействием N-хлорметиллактамов с монозамещенными этило-  
выми эфирами ацетоуксусных кислот в присутствии натрия в абс. эфире  
получены бутил-(I), аллил-(II), 3-хлоркротил-(III)-(2-оксопирролидино-  
метил)ацетоуксусные эфиры и бутил-(IV), аллил-(V), 3-хлоркротил-  
(VI)-(1-метилкапролактил)ацетоуксусные эфиры. В спирте выходы про-  
дуктов реакции намного ниже.

Полученные соединения переведены в соответствующие уксусные  
кислоты (VII—XII), этерифицированные в эфиры XIII—XVIII [1,2].  
Соединения II, III, V, VI окислены в соответствующие  $\gamma$ -бутиролактоны  
(XIX—XXII). По аналогии с [3—6] взаимодействием XIX—XXII с 5%  
соляной кислотой получены XXIII—XXVI, а с 25% водным раствором ам-  
миака—XXVII—XXX.



Таблица 1

## Ацетоуксусные эфиры

Соединение	n	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							C	H	N	C	H	N
I	3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	89,4	178—180/2	1,4770	1,0708	63,6	8,8	4,9	63,5	9,0	5,6
II	3	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	72,4	158—160/2	1,4645	1,0881	62,7	8,0	4,9	62,9	7,8	5,2
III	3	CH <sub>3</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	90,3	180—182/1	1,5010	1,1726	—	—	4,5	—	—	4,0
IV	5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	65,2	190—192/3	1,4850	1,0620	65,3	9,2	5,8	65,7	9,3	4,5
V	5	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	43,7	170—175/2	1,4880	1,0647	63,3	8,6	4,9	65,1	8,4	4,8
VI	5	CH <sub>3</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	56,5	203—205/1	1,5100	1,1530	—	—	4,3	—	—	4,1

Таблица 2

## Замещенные уксусные кислоты

Соединение	n	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Т. пл., °C	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							C	H	N	C	H	N
VII	3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	42,9	188—189/1	1,4870	29	62,1	9,2	6,2	61,9	8,9	6,6
VIII	3	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	65,2	184/1	1,5020	72	61,1	7,9	7,5	60,9	7,6	7,1
IX	3	CH <sub>3</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	84,1	198—200/1	1,5160	73	—	—	5,9	—	—	5,7
X	5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	57,4	217—219/3	1,4920	68	65,1	9,8	5,7	64,7	9,5	5,8
XI	5	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	58,7	204—205/1,5	1,5080	—	63,9	8,5	6,3	64,0	8,4	6,2
XII	5	CH <sub>3</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub>	68,3	219—221/1,5	1,5165	—	—	—	5,4	—	—	5,1

*Этерификация VII—XII.* 1 моль VII—XII, 5 молей абс. спирта и 0,2 моля конц. серной кислоты кипятят 5—7 час., затем отгоняют избыточный спирт, остаток выливают в 5-кратный объем ледяной воды. Отделением маслянистого слоя, экстрагированием эфиром и перегонкой получают XIII—XVIII.

*Окисление II, III, V, VI.* Смесь 0,047 моля II, III, V или VI, 13,3 мл 30% перекиси водорода и 38,2 мл уксусного ангидрида нагревают при перемешивании 17 час. при 55—65°. Уксусный ангидрид отгоняют и перегонкой в вакууме получают XIX—XXII (табл. 3). В ИК спектрах обнаружены характерные частоты поглощения: лактона (1760—1764), ацетильных групп (1707—1727), лактама (1660—1674), гидроксильной группы (3257—3515 см<sup>-1</sup>).

*Взаимодействие XIX—XXII с 5% водным раствором соляной кислоты.* Смесь 0,012 моля XIX—XXII и 7 мл 5% соляной кислоты нагревают на водяной бане 8—10 час. до прекращения выделения углекислого газа. Нейтрализацией поташом, экстрагированием эфиром, его отгонкой и перекристаллизацией остатка из ацетона получают XXIII—XXVI (табл. 4).

Таблица 3

## Валеролактоны

Соединение	п	X	Выход, %	Т. кип., °С/ мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
						С	Н	N	С	Н	N
XIX	3	CH <sub>2</sub> OH	32,0	208—212/1	1,5010	56,2	6,8	5,6	56,4	6,6	5,5
XX	3	COCH <sub>3</sub>	25,3	185—187/1	1,5110	58,2	6,9	5,3	58,4	6,3	5,2
XXI	5	CH <sub>2</sub> OH	53,5	200—205/1	1,5020	52,0	7,6	5,2	51,9	7,6	4,9
XXII	5	COCH <sub>3</sub>	19,4	190—195/1	1,5090	60,7	7,5	4,9	61,0	7,8	4,8

Таблица 4

## Замещенные лактамы

Соединение	п	X	Выход, %	Т. пл., °С	N, %	
					найдено	вычислено
XXIII	3	CH <sub>2</sub> OH	17,6	29—30	6,5	6,1
XXIV	3	COCH <sub>3</sub>	34,0	39—40	5,1	5,7
XXV	5	CH <sub>2</sub> OH	22,0	30—31	5,2	5,4
XXVI	5	COCH <sub>3</sub>	27,0	40	5,6	5,2

Аммонолиз XIX—XXII 25% водным раствором аммиака. Смесь 0,012 моля XIX—XXII и 27,4 мл 25% раствора аммиака оставляют после полу-часового перемешивания при комнатной температуре на 12 час., после чего под пониженным давлением удаляют воду и получают XXVII—XXX (табл. 5).

Таблица 5

## Замещенные амидолактамы

Соединение	п	X	N, %	
			найдено	вычислено
XXVII	3	CH <sub>2</sub> OH	9,83	10,30
XXVIII	3	COCH <sub>3</sub>	9,70	9,80
XXIX	5	CH <sub>2</sub> OH	9,20	9,30
XXX	5	COCH <sub>3</sub>	8,63	8,97

Чистота полученных соединений контролировалась на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности в системе четыреххлористый углерод—диоксид—метанол (16:4:1), проявление—парами йода. Чистота амидов контролировалась на тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе гексан—ацетон (7:3); проявление—парами йода.

**N-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՊԻՐՈԼԻԴՈՆԻ ԵՎ N-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ  
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՏՆԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ  
ԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՏԱՐԲԵՐ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Հոդվածում նկարագրված է N-քլորմեթիլպիրրոլիդոնի և քլորմեթիլկապրոլակտամի փոխազդեցությունը բուտիլ-, ալիլ- և 3-քլորկրոտիլացետոքացախաթթուների էթիլէսթերների նատրիումական ածանցյալների հետ, որը բերել է բուտիլ-, ալիլ- և 3-քլորկրոտիլ (2-օքսոպիրրոլիդինմեթիլ) ացետոքացախաթթվի էսթերների և բուտիլ-, ալիլ-, 3-քլորկրոտիլ (N-մեթիլկապրոլակտիլ) ացետոքացախաթթուների էսթերների առաջացման: Վերջիններս փոխարկվել են համապատասխան երկտեղակալված քացախաթթուների և նրանց էթիլէսթերների: Չհագեցած տեղակալիչներ սլարոնակող քացախաթթվի ածանցյալները պերքացախաթթվով օքսիդացվել են համապատասխան 2-ացետիլ-γ-բուրիրոլակտոնների, որոնք իրենց հերթին փոխարկվել են ամիդների:

**THE INTERACTION OF N-CHLORMETHYLPYRROLIDONE  
AND CHLORMETHYLCAPROLACTAME WITH MONOSUBSTITUTED  
ETHYL ESTHERS OF ACETOACETIC ACIDS AND THEIR  
TRANSFORMATIONS**

E. G. MESROPIAN, Yu. A. BUNIATIAN and M. T. DANGHIAN

The interactions N-chlormethylpyrrolidone and N-chlormethylcaprolactam with monosubstituted esthers of acetoacetic acids, have been studied and the corresponding derivatives obtained.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 641 (1971).
2. Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 1012 (1972).
3. M. Adams, Calvin A. VanderWerf, J. Am. Chem. Soc., 72, 4368 (1950).
4. Ф. Г. Пономарев, Н. В. Тинаева, ЖОХ, 29, 3471 (1959).
5. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).
6. Ф. Г. Пономарев, В. В. Соколова, ЖОрХ, 5, 1401 (1969).