

РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ С
 НЕКОТОРЫМИ N-АРИЛМАЛЕИМИДАМИ И МАЛЕИМИДОМ

К. К. ЛУЛУКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1977

Показано, что аминпроизводные ацетоуксусного эфира и ацетилацетона входят в реакцию с N-арилмалеимидами, образуя исключительно ариламида замещенных Δ^2 -пирролинон-5,4-уксусных кислот. Реакцией малеимида с теми же енаминами получены амиды замещенных Δ^2 -пирролинон-5,4-уксусных кислот, либо продукты C-алкилирования енаминов.

Табл. 3, библиографические ссылки 8.

Опубликовано несколько сообщений по взаимодействию первичных и вторичных енаминов с имидами малеиновой кислоты [1—5]. Согласно Роббсону и Маркусу [4], при взаимодействии N-фенилимида малеиновой кислоты с N-метиламиноокротоновым эфиром образуется продукт михаелевского присоединения. Нам удалось показать, что при реакции N-фенил- и N-(*п*-метоксифенил)имидов малеиновой кислоты с рядом первичных и вторичных енаминов образуются исключительно ариламида замещенных Δ^2 -пирролинон-5,4-уксусных кислот [1].

С целью изучения влияния электроноакцепторных и электронодонорных групп в фенильном ядре N-арилмалеимидов нами осуществлены реакции N-(*п*-метилфенил)- и N-(*п*-нитрофенил)имидов малеиновой кислоты с первичными и вторичными енаминами. Реакцию с имидами можно представить схемой, включающей нуклеофильное присоединение енамина по двойной связи имида (β -C-алкилирование енамина) с образованием имидов янтарных кислот I, либо Δ^2 -пирролинонов-5 II [3].

Реакция N-арилимидов малеиновой кислоты с енаминами при кипячении в эфире, ацетоне, диоксане, а также при нагревании в отсутствие растворителей неизменно приводила к образованию производных Δ^2 -пирролинона-5.

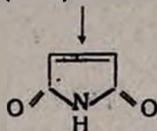
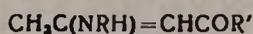
Методом ТСХ установлена индивидуальность синтезированных соединений. Они не титруются водными растворами минеральных кислот, что является аргументом в пользу циклической структуры II. В УФ спектрах этих соединений наряду с максимумами поглощения при 200—205 найдены максимумы поглощения при 227—242 и 285—305 нм, характерные для Δ^2 -пирролинонов-5, [6], причем соединения, содержащие нитрогруппу, имеют λ_{\max} при 300—305 нм. Данные ИКС

также соответствуют структуре II, поскольку в спектрах отсутствуют полосы поглощения, соответствующие группировке $-\text{CO}-\text{NAr}-\text{CO}-$, обнаружены лишь полосы поглощения, характерные для амидного карбонила и функциональных групп в третьем положении пирролинонового ядра. В спектрах ПМР найдены синглеты протонов NH в группах $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ и $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ при 8,4 м. д. (II, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) и 11,25 м. д. (II, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$).

В отличие от N-арилмидов малеиновой кислоты с малеимидом получают в основном продукты C-алкилирования енаминов III. Так, при проведении реакции в эфире или ацетоне были выделены лишь производные имида янтарной кислоты III. Только при многочасовом нагревании в высококипящих растворителях (диоксан, ксилол) удалось выделить производные Δ^2 -пирролинона-5. Это различие можно, по-видимому, объяснить относительной легкостью нуклеофильной атаки по амидному карбонилу в N-арилсукцинимиде I сравнительно с сукцинимидом III.

Полученные результаты согласуются с известным примером по взаимодействию малеимида с аминокротоновым эфиром. По данным работы [5], в зависимости от условий опыта образуется продукт C-алкилирования енамина, либо производное Δ^2 -пирролинона-5.

При изучении реакции первичных и вторичных енаминов с малеимидом удалось установить, что малеимид, подобно малеиновому ангидриду, взаимодействует с енаминами с первоначальным образованием донорно-акцепторных комплексов [7]



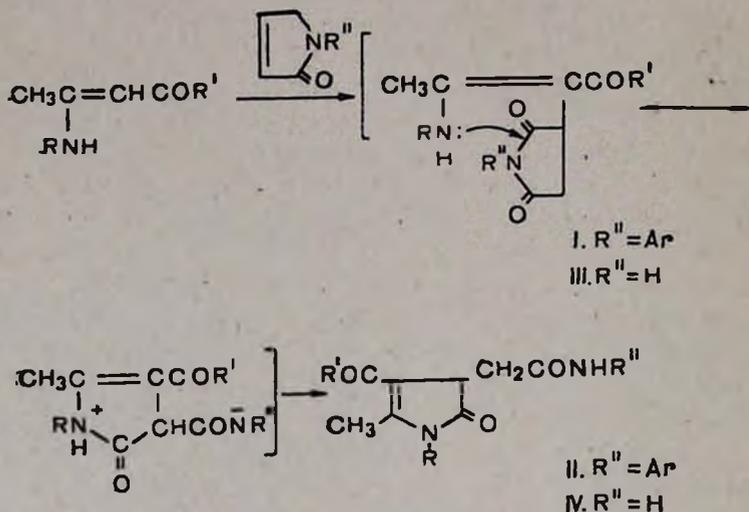
При сопоставлении λ_{max} полос поглощения малеимида, енаминов, их смесей и продуктов, полученных из них, найдено, что в УФ спектрах смесей енамина ($\text{C}=10^{-3}$ г/моля) с малеимидом ($\text{C}=10^{-1}$ г/моля), приготовленных непосредственно перед измерением, появляются новые полосы поглощения, отсутствующие в спектрах исходных продуктов реакции (табл. 1).

Таблица 1'

Данные УФ спектроскопии

| Енамин | λ_{max} , н.м (в) | |
|--|----------------------------------|-------------------------------------|
| | енамина | полосы переноса заряда с малеимидом |
| $\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ | 270 (108) | 320 (48) |
| $\text{CH}_2\text{C}(\text{NHCH}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ | 290 (145) | 330 (130) |
| $\text{CH}_2\text{C}(\text{NHCH}_3)=\text{CHCOCH}_3$ | 290 (106) | 325 (130) |

Образование донорно-акцепторных комплексов подтверждает правильность приведенной схемы, поскольку первой и наиболее быстрой стадией реакции нуклеофильного присоединения является образование донорно-акцепторных комплексов [8].



Экспериментальная часть

УФ спектры получили на спектрофотометре «Spectord». ИК спектры снимали на приборе UR-10 (KBr), ПМР спектры—«Varian» 60 мгц (CDCl₃, TMC), масс-спектры—MX-1303. ТСХ проводили на силуфол в системе ацетон—хлороформ (1:2).

Ариламида 1-R-2-метил-3-карбэтокси(ацетил)-Δ²-пирролинон-5,4-уксусных кислот (II). Смесь 0,01 моля енамина и 0,01 моля N-(*n*-метилфенил)имида или N-(*n*-нитрофенил)имида малеиновой кислоты нагревали на водяной бане 6—10 час. Образовавшуюся кристаллическую массу очищали перекристаллизацией из растворителей, указанных в табл. 2. ИК спектры, см⁻¹: 1650—1690, 1700—1710, 1720—1730 (C=O амидн., сопр. сложноеф. кет.).

Амиды 1-R-2-метил-3-карбэтокси(ацетил)-Δ²пирролинон-5,4-уксусных кислот (IV). Смесь 0,01 моля енамина и 0,97 г (0,01 моля) малеимида нагревали 18 час. на водяной бане, реакцию смесь пересаждали из растворителей, указанных ниже. Получили амид 1,2-диметил-3-карбэтокси-Δ²-пирролинон-5,4-уксусной кислоты с выходом 40%, т. пл. 173—175° (хлороформ-сухой эфир). ИК спектр, см⁻¹: 1657, 1724 (C=O). УФ спектр (CH₃OH): λ_{max}, нм (lg ε): 205 (5,04), 227,5 (4,53), 286 (4,73). Найдено %: С 55,02; Н 6,32; N 11,93. C₁₁H₁₆N₂O₄. Вычислено %: С 55,00; Н 6,71; N 11,65.

Таблица 2

Производные Δ^2 -пирролинона-5 II и IV

| Ar | R | R' | Выход, % | Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации) | Найдено, % | | | Вычислено, % | | |
|--|---|--------------------------------|----------|---|------------|------|-------|--------------|------|-------|
| | | | | | C | H | N | C | H | N |
| <i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | H | OC ₂ H ₅ | 74 | 172—173 (спирт) | 64,86 | 6,66 | 9,21 | 64,54 | 6,37 | 8,85 |
| <i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | CH ₃ | OC ₂ H ₅ | 70 | 112 (бензол—петрол. эфир) | 65,31 | 6,90 | 8,30 | 65,44 | 6,71 | 8,47 |
| <i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | OC ₂ H ₅ | 51 | 151 (метанол) | 70,30 | 6,38 | 7,44 | 70,40 | 6,16 | 7,13 |
| <i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | CH ₂ C ₆ H ₅ | OC ₂ H ₅ | 55 | 123 (спирт) | 71,18 | 6,32 | 7,08 | 70,90 | 6,44 | 6,88 |
| <i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | CH ₂ CH ₂ CN | OC ₂ H ₅ | 73 | 164 (спирт) | 64,97 | 6,20 | 11,40 | 65,02 | 6,27 | 11,37 |
| <i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ * | H | CH ₃ | 38 | 240 (спирт) | 66,87 | 6,49 | 9,76 | 67,11 | 6,33 | 9,77 |
| <i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 44 | 126 (вод. спирт) | 73,01 | 6,38 | 7,93 | 72,88 | 6,11 | 7,72 |
| <i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | CH ₂ C ₆ H ₅ | CH ₃ | 76 | 162 (спирт—вода) | 73,54 | 6,15 | 7,75 | 73,36 | 6,42 | 7,43 |
| <i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | H | OC ₂ H ₅ | 43 | 174 (спирт) | 55,74 | 5,18 | 12,43 | 55,32 | 4,93 | 12,09 |
| <i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ ** | CH ₃ | OC ₂ H ₅ | 50 | 206 (спирт) | 56,36 | 5,40 | 11,95 | 56,50 | 5,30 | 11,62 |
| <i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | OC ₂ H ₅ | 42 | 195 (спирт) | 62,66 | 5,28 | 10,10 | 62,44 | 5,00 | 9,92 |
| <i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | CH ₂ C ₆ H ₅ | OC ₂ H ₅ | 46 | 182 (спирт) | 62,83 | 5,70 | 9,38 | 63,16 | 5,30 | 9,60 |
| <i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | CH ₂ CH ₂ CN | OC ₂ H ₅ | 50 | 156 (спирт) | 56,94 | 4,87 | 14,14 | 57,00 | 5,03 | 13,98 |
| <i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | H | CH ₃ | 37 | 284 (спирт) | 56,82 | 4,34 | 13,68 | 56,77 | 4,76 | 13,23 |
| <i>п</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 50 | 159 (спирт) | 64,50 | 5,11 | 10,64 | 64,12 | 4,86 | 10,67 |

* Найдено *m/e* 286. Вычислено *M* 286.** Найдено *m/e* 361. Вычислено *M* 361.

Амид 1-бензил-2-метил-3-ацетил- Δ^2 -пирролинон-5,4-уксусной кислоты получили с выходом 50%, т. пл. 154° (хлороформ-сухой эфир). ИК спектр, см^{-1} : 1675, 1720 (C=O амидн. и сопр.кет.). УФ спектр (C₂H₅OH), λ_{max} , *нм* (lg ϵ): 205 (4,64), 235 (4,34), 312 (3,78). Найдено %: C 67,46; H 6,03; N 9,82. C₁₆H₁₈N₂O₃. Вычислено %: C 67,11; H 6,33; N 9,77.

α -(2,5-Диоксопирролидил-3)- β -(*N-R*-амино)кетоновые эфиры. а. К смеси 0,01 моля енамина и 0,97 г (0,01 моля) малеимида прилили 10 мл ацетона, кипятили 20 час. От реакционной смеси отогнали ацетон, остаток растерли с петролейным эфиром. Вязкую массу растворили в хлороформе, хлороформный раствор прилили к эфиру или петролейному эфиру (табл. 3).

Таблица 3

Аминокроtonовые эфиры III

| R | R' | Выход, % | Т. пл., °С (растворитель для кристал- лизации) | Найдено, % | | | Вычислено, % | | | λ_{\max} , нм lg ϵ |
|---|--------------------------------|----------|---|------------|------|-------|--------------|------|-------|---|
| | | | | C | H | N | C | H | N | |
| H | OC ₂ H ₅ | 43 | 156—158 [5] (хлороформ) (гигроскопичн.) | 53,31 | 6,01 | 12,78 | 53,07 | 6,23 | 12,37 | 205 (5,02) 286 (4,73) |
| CH ₃ | OC ₂ H ₅ | 48 | 113 (хлороформ— петролейный эфир) | 55,28 | 6,45 | 11,94 | 55,00 | 6,71 | 11,65 | 205 (4,71) 293 (4,53) |
| CH ₂ C ₆ H ₅ | OC ₂ H ₅ | 35 | 156—157 (хлороформ— сухой эфир) | 64,13 | 6,32 | 8,44 | 64,54 | 6,37 | 8,85 | 205 (6,19) 290 (5,68) |

б. 0,01 моля енамина и 0,97 г (0,01 моля) малеимида нагревали на водяной бане 6 час. затем обработали, как указано выше.

3-(2,5-Диоксопирролидил-3)-4-(N-фениламино)пентен-4-он-2*, получили по методу (б). Выход 58%, т. пл. 142° (хлороформ-петролейный эфир). ИК спектр, cm^{-1} : 1680, 1710 (C=O), 3210, 3345 (NH). УФ спектр (CH₃OH), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 203 (5,48), 302 (4,78). Найдено %: C 66,46; H 6,15; N 9,96. C₁₅H₁₆N₂O₃. Вычислено %: C 66,15; H 5,92; N 10,28.

ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ
ՄԻ ՔԱՆԻ N-ԱՐԻԼՄԱԼԻԻՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄԱԼԵԻՄԻԴԻ ՀԵՏ

Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ Ե Ս. Գ. ԱԳՐԱԿՅԱՆ

Ցույց է արված, որ ացետոքացախաթթվի էսթերի և ացետիլացետոնի ամինածանցյալները ռեակցվում են N-արիլմալեիմիդների հետ, առաջացնելով միայն տեղակալված Δ²-պիրոլինոն-5,4-քացախաթթվի արիլամիդներ: Մալեիմիդի փոխազդեցությունը նույն ենամինների հետ բերում է տեղակալված Δ²-պիրոլինոն-5,4-քացախաթթվի ամիդների կամ ենամինների C-ալկիլման պրոդուկտների ստացմանը:

REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ENAMINES WITH
SOME N-ARYLMALIMIDES AND MALEIMIDE

K. K. LULUKIAN and S. G. AGHBALIAN

It has been shown that only arylamides of substituted Δ²-pyrrolinon-5,4-acetic acid are formed by the interaction of aminoderivatives of ace-

* Для УФ спектров продуктов C-алкилирования III в отличие от производных Δ²-пирролинона-2 IV характерно отсутствие максимума поглощения при 227—242 нм.

tylacetone and ethyl acetoacetate with N-arylmaleimides. The interaction of maleimide with the same enamines leads to the formation of substituted Δ^2 -pyrrolinon-5,4-acetic acid amides or to C-alkylated products of enamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Азбалаян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1976).
2. С. Г. Азбалаян, Р. Д. Хачикян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 29, 362 (1976).
3. С. Г. Азбалаян, Р. Д. Хачикян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 29, 527 (1976).
4. J. H. Robson, E. Markus, Chem. and Ind., 1022 (1970).
5. D. De Witt Blanton, Jr., J. F. Whidby, F. H. Briggs, J. Org. Chem., 36, 3929 (1971).
6. С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсесян, Арм. хим. ж., 22, 40 (1969), 23, 741, 918 (1970).
7. С. Г. Азбалаян, К. К. Лулукян, Г. В. Григорян, Э. С. Степанян, ГХС, 1977, 474.
8. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Я. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1089 (1967).