

РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ
 С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛЕИМИДАМИ

К. К. ЛУЛУКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1980

Изучено влияние N-электронодонорных и N-электроноакцепторных заместителей на направление реакции первичных и вторичных енаминов с N-замещенными малеимидами. Установлено, что N-метил- и N-бензилмалеимиды образуют исключительно продукты C-алкилирования енаминов, а N-карбамилмалеимид—производные Δ²-пирролина-5.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами было показано, что реакция первичных и вторичных енаминов с N-арилмалеимидами малеиновой кислоты приводит к образованию ариламидов замещенных Δ²-пирролин-5,4-уксусных кислот. Реакция же с малеимидом дает C-алкилированные енамины либо продукты их внутримолекулярной циклизации—амиды Δ²-пирролин-5,4-уксусных кислот [1—3].

Для выяснения вопроса о влиянии заместителей у атома азота на направление реакции были изучены реакции N-метил-, N-бензил- и N-карбамилмалеимидов с рядом первичных и вторичных енаминов.

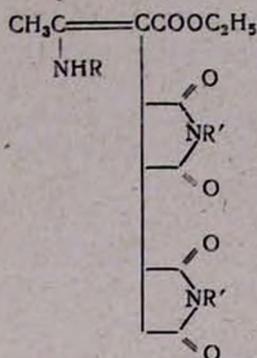
Результаты опытов показали, что реакции N-метил- и N-бензилмалеимидов с енаминами в различных условиях приводит исключительно к образованию продуктов C-алкилирования енаминов, сукцинимидов I.

Попытка зациклизовать продукты C-алкилирования I в соответствующие Δ²-пирролины-5 кипячением их в ксилоле в присутствии пиперидина не дала положительных результатов.

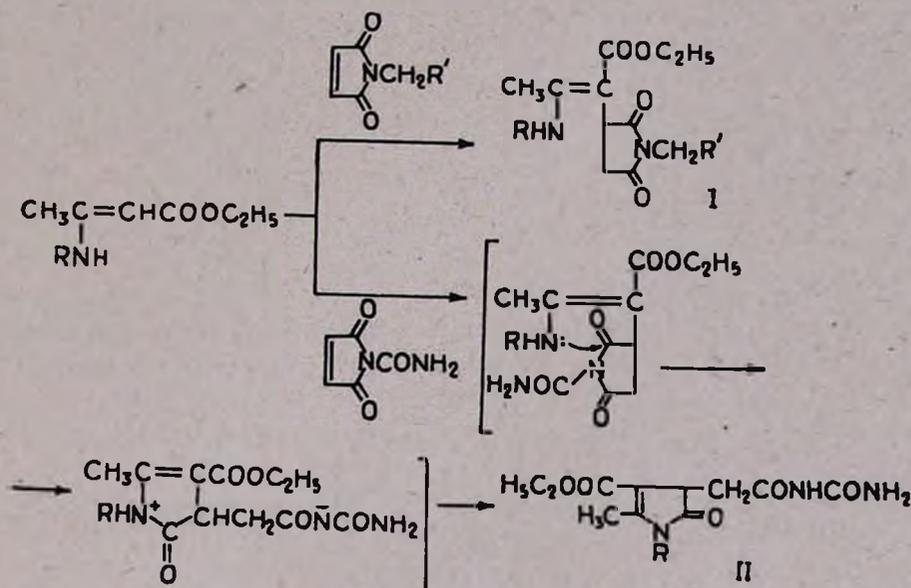
В масс-спектрах синтезированных соединений I обнаружены следы аддуктов 1 : 2. Так, в масс-спектре I ($R=R'-CH_3$), наряду с молекулярным пиком m/e 254, найден пик с m/e 365 (см. схему на стр. 233).

Полученные данные свидетельствуют о том, что енамины, подобно некоторым гетероциклическим аминам, могут служить катализаторами для полимеризации иминов непредельных дикарбоновых кислот [4].

Ранее нами было найдено, что некоторые третичные енамины способны к тримеризации N-арилмалеимидов [5].



Наличие N-акцепторной группы, как в случае с N-арилмалеимидами, облегчает осуществление внутримолекулярной нуклеофильной атаки по амидному карбонилу сукцинимида, приводя к образованию производных Δ^2 -пирролинона-5. Так, при взаимодействии первичных и вторичных енаминов с N-карбаминоаленмидом были получены исключительно соединения структуры II.



Образование I и II было подтверждено данными УФ и масс-спектрокопии.

Карбамоиламиды II испытаны на психотропную активность, обнаружен слабый стимулирующий эффект. У α -замещенных аминокротонных эфиров I обнаружен слабый эффект типа антидепрессантов.

Экспериментальная часть

УФ спектры получили на спектрофотометре «Specord», масс-спектры—на приборе МХ-1303.

α -(*N*-Метил-2,5-диоксопирролидил-3)- β -(*N*-алкиламино)котоновые эфиры I. а) Смесь 0,01 моля енамина и 1,11 г (0,01 моля) *N*-метилмалеимида нагревали на водяной бане 10 ч. Реакционную массу, представляющую собой однородный расплав, перекристаллизовали из растворителей, указанных в табл. 1. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , μm : 205, 290.

Таблица 1

С-алкилированные енамины I

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С. (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
H	H	58(а)	128 (бензол—эфир)	54,98	6,75	12,01	55,00	6,71	11,65
CH ₃ *	H	52(а)	138—140 (ацетон--эфир)	56,58	7,46	11,91	56,67	7,13	11,01
CH ₂ C ₆ H ₅	H	47(а)	95—96 (хлороформ—петролейный эфир)	65,21	6,35	8,99	65,44	6,71	8,47
H	C ₆ H ₅	42(г)	125—126 (сухой эфир)	64,51	6,70	8,61	64,54	6,37	8,85
CH ₃ **	C ₆ H ₅	62(г)	114 (сухой эфир)	65,14	6,65	8,92	65,45	6,71	8,47
CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40(г)	192 (ацетон)	71,14	6,84	7,71	70,94	6,45	6,89

* Найдено *m/e* 254. Вычислено M 254.

** Найдено *m/e* 330. Вычислено M 330.

б) Смесь 0,01 моля енамина и 1,11 г (0,01 моля) *N*-метилмалеимида нагревали в 5 мл ацетона 20 ч. Затем ацетон испаряли, а остаток очищали перекристаллизацией из растворителей, указанных в табл. 1. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , μm : 205, 280—290.

в) Смесь 1,43 г (0,01 моля) *N*-метиламинокотонового эфира и 1,11 г (0,01 моля) *N*-метилмалеимида в присутствии 14 мл ксилотола нагревали 2 ч. Образовавшуюся массу закристаллизовали из петролейного эфира. Выход С-алкилированного енамина I 60%, т. пл. 138°. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , μm : 203, 292. Т. пл. I (R=CH₃, R'=H), полученных способом а, б 138—140°. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , μm : 203, 292.

α -(*N*-Бензил-2,5-диоксопирролидил-3)- β -(*N*-алкиламино)котоновые эфиры I. г) Смесь 0,01 моля енамина и 1,87 г (0,01 моля) *N*-бензилмалеимида нагревали на водяной бане 10 ч. Реакционную смесь перекристаллизовывали, I выделяли из растворителей, указанных в табл. 1. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , μm : 205, 280—285.

д) Смесь 0,01 моля енамина и 1,87 г (0,01 моля) *N*-бензилмалеимида нагревали в 5 мл ацетона 20 ч. Затем ацетон испаряли и С-алкилированные енамины I очищали из растворителей, указанных в табл. 1. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , μm : 205, 280—290.

е) I ($R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5$) 0,99 г (0,003 моля) кипятили в 5 мл кислоты в присутствии 2 капель пиперидина 6 ч. После испарения кислоты реакцию массу растерли петролевым эфиром, затем сухим эфиром. Выход 62%, т. пл. 114—115° (т. пл. исходного I 114°). УФ спектр (C_2H_5OH): λ_{max} , н.м.: 203, 290. УФ исходного (C_2H_5OH): λ_{max} , н.м.: 203, 290.

Карбамоиламиды-1-замещенных-2-метил-3-карбэтокси- Δ^2 -пирролин-он-5,4-уксусных кислот (II). а) Смесь 0,01 моля синамина и 1,4 г (0,01 моля) N-карбаминоалемиды нагревали на водяной бане 7 ч. Образовавшуюся белую кристаллическую массу перекристаллизовали из растворителей, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Производные Δ^2 -пирролина-5 (II)

R	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
H*	72	206—207 (ацетон)	48,84	5,70	15,20	49,05	5,65	15,60
CH ₃ *	46	118—120 (хлороформ—петроле- вый эфир)	50,61	6,13	15,02	50,88	6,05	14,83
CH ₂ C ₆ H ₅	58	143—144 (хлороформ—петроле- вый эфир)	60,32	5,67	11,91	60,16	5,89	11,68

* Найдено *m/e* 269. Вычислено M 269.

б) Смесь 0,01 моля синамина и 1,4 г (0,01 моля) N-карбаминоалемиды нагревали в 5 мл ацетона 20 ч. Затем ацетон испаряли и остаток перекристаллизовывали из растворителей, указанных в табл. 2. УФ спектр (C_2H_5OH): λ_{max} , н.м.: 205, 230, 295.

ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ
N-SbՂԱԿԱԼՎԱԾ ՄԱԼԵԻՄԻՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Կ. Կ. ԼՈՒՈՒԿՅԱՆ Ե Ս. Գ. ԱՂՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-էլեկտրոնոդոնոր և N-էլեկտրոնոակցեպտոր տեղակալիչների ազդեցությունը N-տեղակալված մալեիմիդների, առաջնային ու երկրորդային ենամինների ռեակցիաների ուղղության վրա: Հաստատված է, որ N-մեթիլ-և N-բենզիլմալեիմիդների հետ առաջացնում են բացարձակա ենամինների C-ալկիլացված արգասիքներ, իսկ N-կարբամիդմալեիմիդը տալիս է Δ^2 -պիրոլինոնի ածանցյալներ:

REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ENAMINES WITH N-SUBSTITUTED MALEIMIDES

K. K. LULUKIAN and S. G. AGBALIAN

The influence of N-electron-donor and N-electron-acceptor substituents on the reaction path of N-substituted maleimides with primary and secondary enamines has been studied. It has been established that C-alkylation products are formed in the case of N-methyl and N-benzyl-maleimides, while N-carbanilnomaleimide products Δ^2 -pyrrolinone derivatives with primary and secondary enamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).
2. К. К. Лулукян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 30, 1006 (1977).
3. D. De With Blanton, Jr., J. F. Whidby, F. H. Briggs, J. Org. Chem., 36, 3929 (1971).
4. Th. Wagner-Jauregg, Q. Ahmed, Helv. Chim. Acta, 57, 1871 (1974).
5. К. К. Лулукян, А. Ж. Поштоян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 34, 237 (1981).