

РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ЭНАМИНОВ С N-АРИЛМАЛЕИМИДАМИ
 И МАЛЕИМИДОМ

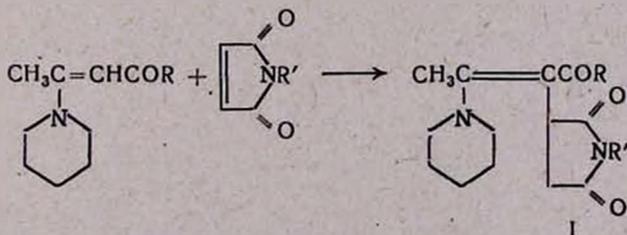
К. К. ЛУЛУКЯН, А. Ж. ПОШОТЯН и С. Г. АГБАЛЯН
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Поступило 22 VII 1980

Реакцией третичных акцепторно-сопряженных енаминов с малеимидом и N-арил-малеимидами получены C-алкилированные енамины.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Реакции третичных енаминов с имидами малеиновой кислоты не изучены. В продолжение наших исследований по взаимодействию гетероциклических и акцепторно-сопряженных первичных и вторичных енаминов с имидами малеиновой кислоты [1—3] изучена реакция некоторых третичных енаминов с малеимидом и N-арилмалеимидами.

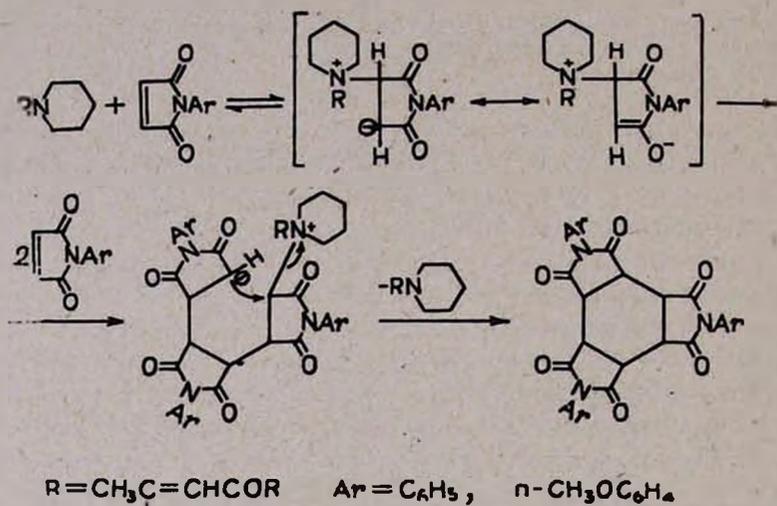
Согласно результатам элементного анализа и данным масс-спектрального анализа, при взаимодействии енаминов, полученных из ацетоуксусного эфира и ацетилацетона, с малеимидом на водяной бане в отсутствие растворителей образуются C-алкилированные енамины I. Строение синтезированных аддуктов I было подтверждено анализом УФ спектров. Так, исходные енамины ацетоуксусного эфира и ацетилацетона имеют полосы поглощения в области 290 и 310 м.м, соответственно, а малеимиды с различными заместителями (C₆H₄OC₆H₅, H, C₆H₅)—275, 288, 310 м.м. Сравнением УФ спектров исходных енаминов и малеимидов со спектрами аддуктов установлено, что аддукты енаминов из ацетоуксусного эфира характеризуются поглощениями в области 205 и 290 м.м, а из ацетилацетона—205, 228—243 м.м. Отсюда очевидно исчезновение характеристических поглощений N-арилмалеимидов и появление новых, свидетельствующих об образовании I. Полученные данные находятся в полном соответствии с имеющимися в литературе [4].



- а. R=OC₂H₅; R'=H; б. R=CH₃; R'=H; в. R=OC₂H₅; R'=C₆H₅
 г. R=CH₃; R'=n-CH₂OC₆H₄; д. R=CH₃; R'=C₆H₅

Необходимо отметить, что реакцию не удалось осуществить в случае, когда $R' = C_6H_5$ и $p-CH_3OC_6H_4$. Вместо ожидаемого аддукта были получены вещества, не плавящиеся до 300° . Их очистка привела к известным циклическим тримерам *N*-фенилмида и *N*-*p*-метоксифенилмида малеиновой кислоты [5].

Образование *N,N',N''*-три(*p*-метоксифенил)- и *N,N',N''*-трифенилциклогексан-1,2; 3,4; 5,6-гексакарбокси-1,2; 3,4; 5,6-триимидов, которые ранее были получены циклизацией *N*-фенилмалеимида и *N*-(*p*-метоксифенил)малеимида в присутствии *N*-метилмидазола при длительном кипячении в ацетонитриле, можно представить схемой, где третичные амины выполняют роль основного катализатора. В ИК спектрах I обнаружены полосы поглощения $C=O$ сукцинимидов и отсутствуют характерные полосы поглощения двойной связи *N*-арилмидов.



Для получения аддуктов I была изменена методика проведения опытов. Так, при кратковременном нагревании в среде ацетонитрила нам удалось избежать полимеризации и выделить аддукты I ($R' = C_6H_5$ и $p-CH_3OC_6H_4$).

В отличие от акцепторно-сопряженных енаминов, третичные циклические енамины взаимодействуют с *N*-арилмалеимидами с образованием неидентифицируемых соединений. В некоторых случаях исходные малеимида были получены обратно.

Согласно данным предварительных испытаний, синтезированные енамины I обладают слабым седативным эффектом.

Экспериментальная часть

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

Таблица

С-алкилированные энамины (I)

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %			λ_{max} , н.м
				C	H	N	C	H	N	
C ₂ H ₅ O	H	37	156—158 (хлороформ—сухой эфир)	61,16	7,23	9,28	61,21	7,53	9,51	203,292
CH ₃	H	35	157—159 (хлороформ—сухой эфир)	63,24	7,71	10,76	63,61	7,62	10,59	203,243
C ₂ H ₅ O*	C ₆ H ₅	54	136—138 (хлороформ—петролейный эфир)	68,41	7,27	7,41	68,09	7,07	7,55	205,293
CH ₃	<i>n</i> -CH ₂ OC ₆ H ₄	48	115 (хлороформ—сухой эфир)	68,31	6,90	7,51	68,09	7,07	7,55	203,228
CH ₃	C ₆ H ₅	46	142—143 (хлороформ—петролейный эфир)	70,79	7,44	8,42	70,58	7,10	8,22	205,222

* Найдено *m/e* 370. Вычислено *M* 370.

α -(2,5-Диоксопирролидил-3) β -(*N*-пиперидил)критононовый эфир (Ia). Смесь 1,97 г (0,01 моля) пиперидиленамина ацетоуксусного эфира и 0,97 г (0,01 моля) малеимида нагревали на водяной бане 10 ч. Реакционную смесь пересаждали из смеси хлороформ-сухой эфир. ИК спектр, см^{-1} : 1770, 1720, 1130, 1150, 1590 (C=O сукцинимида, сопряженный сложнопэфирный и двойная связь, соответственно), 3260, 3370 (NH).

3-(2,5-Диоксопирролидил-3)-4-(*N*-пиперидил)пентен-3-он-2 (Ib). Смесь 1,67 г (0,01 моля) пиперидиленамина ацетилацетона и 0,97 г (0,01 моля) малеимида нагревали на водяной бане 12 ч. Реакционную смесь пересаждали из смеси хлороформ-сухой эфир, высушили в вакууме. ИК спектр, см^{-1} : 1770, 1720, 1680, 1590 (C=O сукцинимида, сопряж. кетона и C=C, соответственно).

а) Смесь 0,01 моля енамина и 0,01 моля *N*-арилмалеимида кипятили на водяной бане в 10 мл ацетонитрила 1,5 ч. От реакционной смеси отогнали ацетонитрил. *S*-алкилированные енамины I очистили пересажждением из растворителей, указанных в таблице.

б) Те же *S*-алкилированные продукты получили при проведении реакции в кипящем ацетоне.

Тримеризация *N*-фенилимида и *N*-(*p*-метоксифенилимида). Смесь 1,97 г (0,01 моля) этилового эфира *N*- β -(*N*-пиперидил)критоновой кислоты и 1,73 г (0,01 моля) *N*-фенилмалеимида нагревали на водяной бане 8 ч. Реакционную смесь закристаллизовали в спирте, затем перекристаллизовали из воды. Выход II ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$) 60%, т. пл. 309—310° (CH_2Cl_2 — CH_3OH). По лит. [5], 305—308° (CH_2Cl_2 — CH_3OH), катализатор—бензимидазол. ИК спектр, см^{-1} : 1760, 1720 (C=O сукцинимида). Найдено %: C 69,53; H 4,05; N 8,02. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено %: C 69,36; H 4,07; N 8,08.

Смесь 1,67 г (0,01 моля) *N*-пиперидиленамина ацетилацетона и 2,03 г (0,01 моля) *N*-(*p*-метоксифенилмалеимида) нагревали на водяной бане 12 ч. Реакционную смесь пересаждали из растворителей хлороформ—сухой эфир. Выход II ($\text{Ar}=\textit{p}\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) 54%, т. пл. 325°. По лит. [5], >325° (CH_2Cl_2 — CH_3OH), катализатор—бензимидазол, или 300° (CH_2Cl_2 — CH_3OH) при употреблении в качестве катализатора 5,6-диметилбензимидазола. ИК спектр, см^{-1} : 1705, 1775 (C=O сукцинимида). Найдено %: C 65,41; H 4,77; N 6,96. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено %: C 65,02; H 4,46; N 6,89.

ԵՐՐՐՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՄԱԼԵԻՄԻԴԻ
ԵՎ *N*-ԱՐԻԼՄԱԼԵԻՄԻԴԻՆԵՐԻ ՀԵՏ

Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՏԱՆ, Ա. Ժ. ՓՈՇՈՏՅԱՆ Լ Ս. Գ. ԱԳՐԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երրորդային ակցեպտորային-զուգորդված ենամինները մալեիմիդի և *N*-արիլմալեիմիդների հետ տալիս են *S*-ալկիլված ենամիններ:

REACTIONS OF TERTIARY ENAMINES WITH MALEIMIDES AND N-ARYLMALEIMIDES

K. K. LULUKIAN, A. Zh. POSHOTIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that tertiary enamines form C-alkylated products with maleimides and N-arylmaleimides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).
2. С. Г. Агбалян, Р. Д. Хачикян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 29, 362 (1976). 29, 527 (1976).
3. К. К. Лулукян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 30, 1006 (1977).
4. D. De With Blanton, Jr., J. F. Whidby, F. H. Briggs, J. Org. Chem., 36, 3929 (1971).
5. Th. Wagner-Jauregg, Q. Ahmed, Helv. Chim. Acta, 57, 1871 (1974).