

РЕАКЦИЯ ДИЕНАМИНОВ С N-АРИЛМАЛЕИМИДАМИ

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

Поступило 28 X 1981

Показано, что диенамины, полученные из N,N'-полиметилendiаминов и ацетоуксусного эфира, а также ацетилацетона, образуют с N-арилмалеимидами N,N'-полиметилдиен-бис-2-пирролиноны-5. Исключением являются диенамины, полученные из этилендиаминна.

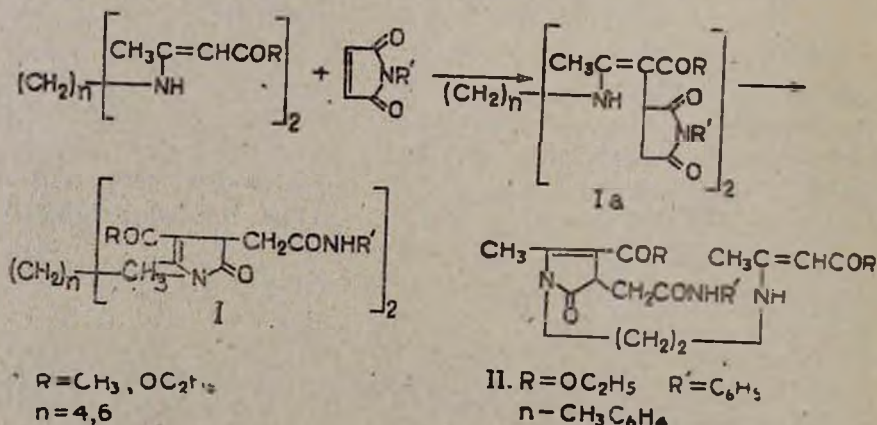
Табл. 1, библи. ссылки 3.

Ранее нами было показано, что реакция первичных и вторичных енаминов ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-арилимидами малеиновой кислоты приводит к образованию ариламидов замещенных 2-пирролинон-5,4-уксусных кислот [1, 2].

С целью получения N,N'-полиметилдиен-бис-2-пирролинонов-5 были изучены реакции диенаминов ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-арилмалеимидами.

Установлено, что в зависимости от числа углеродных атомов в полиметиленовой цепи образуются N,N'-полиметилдиен-бис-2-пирролиноны-5 (I) или пирролиноны II. С-алкилированные диенамины Ia не были обнаружены. Необходимо отметить, что первоначально реакция была осуществлена в кипящем ксилоле, однако далее было найдено, что те же соединения образуются уже при кипячении в ацетоне.

Структура N,N'-полиметилдиен-бис-2-пирролинонов-5 была установлена на основании данных УФ спектров, в которых наблюдались полосы поглощения, характерные для 2-пирролинонов-5 в областях 225—240 и 290—310 нм. Было найдено, что эти соединения не титруются кислотами подобно енаминам. В отличие от них титрованием соединений II показано наличие в молекуле одной енаминной группировки. Данные титрования были подтверждены определением молекулярного веса масс-спектроскопией. Образование монопирролинонов можно объяснить стерическими препятствиями при взаимодействии имидов с диенаминами с короткой полиметиленовой цепью ($n=2$).



Таким образом, показано, что N-арилмалеимиды входят в реакцию с диенаминами подобно малеиновому ангидриду [3] с образованием полиметилен-2-пирролинонов-5.

Соединения I, согласно данным предварительных испытаний, обладают слабым стимулирующим эффектом на центральную нервную систему.

Экспериментальная часть

УФ спектры получили на спектрофотометре «Specord», масс-спектры—на приборе МХ-1320.

N,N'-Полиметилен-бис[ариламиды, 3-карбэтокси(ацетил)-2-метил-5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты] (I). Смесь 0,005 моля соответствующего диенамина и 0,01 моля N-арилмалеимида в 5 мл химически чистого ацетона нагревали на водяной бане 6 ч. Из реакционной смеси испаряли ацетон, остаток очищали перекристаллизацией из растворов, указанных в таблице. ИК спектр, см^{-1} : 1710—1720 (C=O сложноефирный или кетонный), 1660 (C=O амидный и лактамный, широкая полоса), 1610—1620 (C=C).

Таблица

N,N'-Полиметилен-бис-Δ²-пирролиноны-5 (I)

R	R'	n	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			λ_{max} , нм
					C	H	N	C	H	N	
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	4	54	103—105	65,30	6,27	8,56	65,63	6,42	8,50	205, 240, 295
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	6	51	82—84	66,79	6,68	8,42	66,46	6,75	8,15	205, 240, 295
CH ₃	C ₆ H ₅	6	52	124	68,69	6,48	8,72	68,98	6,75	8,93	203, 240, 310
OC ₂ H ₅	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	4	60	110—111	66,15	6,61	8,38	66,46	6,75	8,15	205, 225, 298
OC ₂ H ₅	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	6	53	90—92	66,98	7,32	7,95	67,21	7,05	7,83	205, 228, 300
CH ₃	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	6	52	113—115	69,91	7,26	8,34	69,70	7,08	8,55	205, 237, 310

* Растворитель для кристаллизации: хлороформ—петролейный эфир.

Ариламида N-R''-3-карбэтокси-2-метил-5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты (II). [$R'' = (\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{CH}_3) = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$]. Смесь 1,42 г (0,005 моля) *N,N'*-этилен-бис-аминокротонового эфира и 0,01 моля N-фенил- или *n*-толилмалеимида в 5 мл химически чистого ацетона нагревали на водяной бане 6 ч. Из реакционной смеси испаряли ацетон, остаток дважды очищали переосаждением из смеси хлороформ-петролейный эфир (1 : 100). Выход II ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) 75%, т. пл. 118—120°. Найдено %: C 63,16; H 6,71; N 9,02. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено %: C 63,00; H 6,83; N 9,18. Найдено *m/e* 457. Найдено М. м. (по титрации) 457. Вычислено 457.

Выход II ($\text{Ar} = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) 80%, т. пл. 100—102°. Найдено %: C 63,46; H 7,02; N 8,85. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено %: C 63,67; H 7,05; N 8,90. Найдено *m/e* 471. Найдено М. м. (по титрации) 471. Вычислено М 471.

Ցույց է տրված, որ դիենամինները, որոնք ստացվել են N,N'-պոլիմեթիլեն-դիամիններից և ացետոքացախաթթվի էսթերից ու ացետիլացետոնից, N-արիլմալեիմիդների հետ առաջացնում են N,N'-պոլիմեթիլեն-բիս- Δ^2 -պիրոլի-նոններ: Բացառությամբ են կազմում դիենամինները, որոնք ստացվել են էթիլենդիամինից:

REACTIONS OF DIENEAMINES WITH N-ARYLMALEIMIDES

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

It has been shown that dieneamines obtained from N,N'-polymethylenediamines and ethyl acetoacetates or acetylacetones yield N,N'-polymethylen-bis- Δ^2 -pyrrolinones when treated with N-arylmaleimides. Exceptions are those dieneamines which have been obtained from ethylenediamine.

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. Л. А. Нерсисян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 23, 918 (1970).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 590—595 (1982 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXVII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ФЕНИЛДИАЗОНИЙХЛОРИДА К ВТОРИЧНЫМ ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫМ КАРБИНОЛАМ

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, В. О. БАБАЯН, А. Б. САРГСЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1982

Исследовано влияние рН среды на региохимию присоединения фенилдиазонийхлорида к винилпропаргильным спиртам. Изучены некоторые превращения полученных продуктов.

Библ. ссылок 1.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что галогенфенилирование диметилвинилэтинилкарбинола зависит от рН среды, однако во всех случаях оно протекает региоселективно с преобладанием присоединения по двойной связи. В связи с этим казалось интересным исследовать реакцию фенилдиазонийхлорида с винилацетиленовыми вторичными карбинолами.