

УДК 661.73 : 541.128.546.33

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукнасян, Р. Т. Григорян,
А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян

Превращения диалкиламидов метакриловой и кротоновой кислот под действием каталитических количеств натрия

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Т. Бабалян 15/II 1978)

Диизопропиламид метакриловой кислоты под действием эквимолярного количества диизопропиламида лития в тетрагидрофуране при -60° легко металлируется и присоединяет вторую молекулу карбоксиамида, образуя димерный металлизированный продукт. Гидролиз последнего приводит к бис-диизопропиламиду 2-метил-5-метилгександиовой кислоты с выходом 98%. При осуществлении реакции при -60° с последующим нагреванием до 65° имеет место внутримолекулярное нуклеофильное присоединение промежуточного димерного металлизированного продукта, гидролиз которого приводит к бис-диизопропиламиду 1-метил-1,3-циклопентандикарбоновой кислоты с выходом 27% (1).

В продолжение исследований по катализируемому натрием α -С-алкилированию моно- и диалкиламидов карбоновых кислот непредельными соединениями изучены превращения диалкиламидов метакриловой и кротоновой кислот (2).

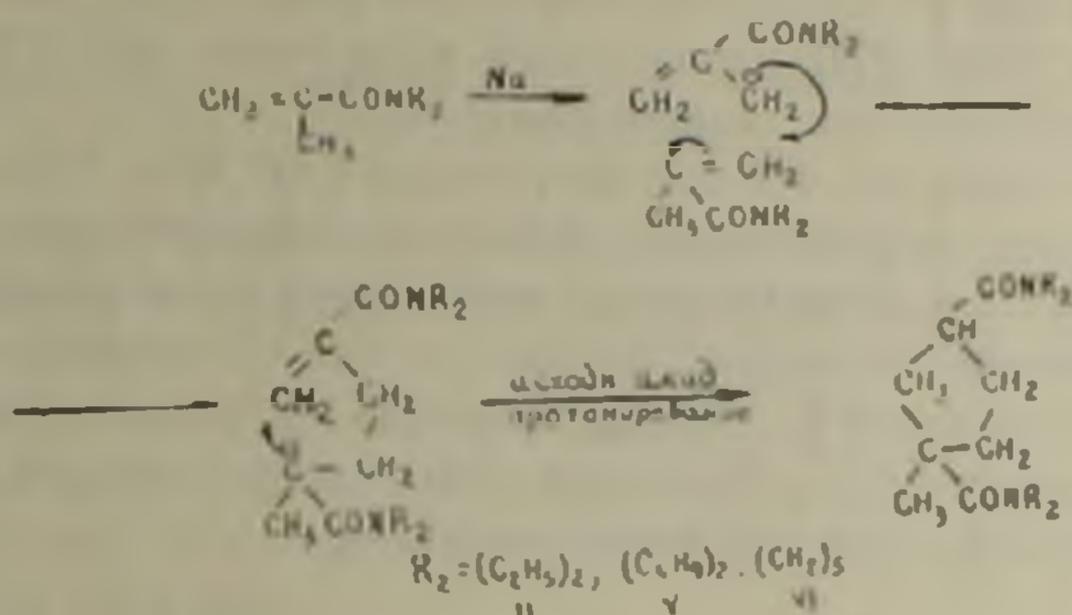
Изучение превращения диэтиламида метакриловой кислоты (I) под действием каталитических количеств натрия в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) при 80° показало, что с выходом 74% получается продукт димеризации диэтиламида метакриловой кислоты (по данным масс-спектрометрии молекулярный вес 282). Из факта отсутствия в ИК спектре продукта реакции полос поглощений, характерных для соединений типа $R_1R_2C=CH_2$ можно было предположить, что в условиях реакции происходит циклодимеризация I с образованием бис-диэтиламида 1-метил-1,3-циклопентандикарбоновой кислоты (II). Строение последнего подтверждается также данными ГМР спектроскопии.

Попытка выделить линейный продукт присоединения по Михаэлю проведением взаимодействия при 20° не увенчалась успехом — перегонкой реакционной смеси был выделен исходный карбоксиамид.

При переходе к дибутиламиду метакриловой кислоты (III) и N-метакрилонилпиперидину (IV) циклодимеризация протекает медленнее и

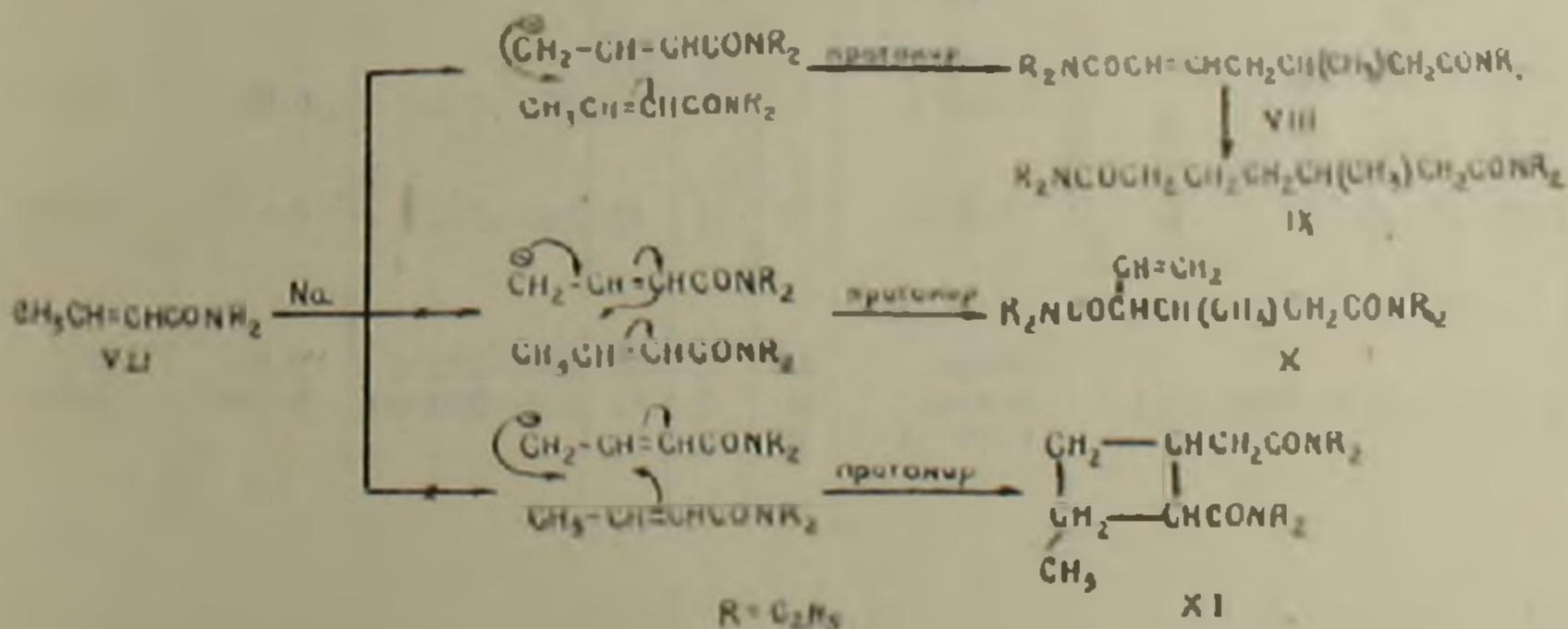
также приводит к бис-дибутиламиду 1-метил-1,3-циклопентандикарбоновой кислоты (V) и бис-пиперидиду 1-метил-1,3-циклопентандикарбоновой кислоты (VI).

Образование производных циклопентандикарбоновой кислоты представляется схемой, включающей обычное алкилирование C-Н-кислоты с последующим внутримолекулярным циклоприсоединением промежуточного димерного карбаниона:



Установлено, что под действием каталитических количеств натрия происходит образование димерного продукта диэтиламида кротоновой кислоты (VII), причем, выход последнего выше, чем в случае диалкиламидов метакриловой кислоты.

Нетрудно заметить, что в данном случае образование пятичленного цикла затруднено, т. к. этому должно предшествовать образование нестабильного циклического карбаниона, что маловероятно. Исходя из данных ИК, ПМР спектроскопии и масс-спектрометрии, из трех возможных альтернатив—VIII, X и XI, мы остановили выбор на первой.



Анализ ИК спектра продукта реакции показывает наличие полосы поглощения в области 1625 см^{-1} характерной для колебания сопряженной двойной связи (структура VIII). Вместе с тем, отсутствуют полосы

поглощений характерных для $\text{RCH}=\text{CH}_2$ (структура X) подтверждает правильность предположения образования VIII.

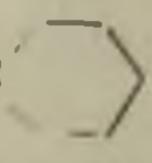
В масс-спектре продукта реакции максимальным по массовому числу является пик иона с m/e 282, соответствующий молекулярному весу продукта димеризации. Вместе с тем, наряду с пиками ионов, образование которых возможно также и для соединений X и XI (схема),

в масс-спектре присутствует пик иона с m/e 126 ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}=\overset{+}{\text{C}}\text{H}$, образование которого возможно только в случае структуры VIII.

В спектре ПМР VIII наблюдается мультиплет при 5,3 м. д., соответствующий протону при двойной связи.

Интересно отметить, что по ходу реакций I, III, IV и VII наблюдается частичный расход катализатора и наряду с основными продуктами реакции по данным масс-спектрометрии получают также продукты гидрирования полученных димеров (выходы по ГЖХ составляют до 5%). Многократной перегонкой удалось выделить гидрированный продукт в случае димеризации VII и с помощью ПМР-спектроскопии и масс-спектрометрии доказать строение последнего (IX).

Таблица 1
Продукты димеризации диалкиламидов метакриловой и кротоновой кислот при 80°C

Исходный карбоксамид	Растворитель	Объем растворителя, мл	Продолжительность реакции, час	Выход, %	Т кип. $^\circ\text{C}/\text{давл. мм}$	Анализ N, %	
						найдено	вычислено
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	ГМФТА	10	1	55	226—228/2	9.73	9.93
	ГМФТА	10	5	74			
	ГМФТА ^{б)}	10	24	—			
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	ГМФТА	10	3	50	248—250/2	6.89	7.11
	ГМФТА	10	5	70			
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CON}$ 	ГМФТА	10	5	42	240—242/2	8.81	9.15
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	бензол	20	1	59	210—212/4	9.93	9.93
	бензол	20	2	82	218—220/4 ^{в)}	9.79 ^{а)}	9.86 ^{а)}
	ГМФТА	10	1	91			

а) Продукты реакции получают в виде вязких масел, поэтому n_D и d_4 нами не определены.

б) Опыт проводится при 20° .

в) Данные продукта гидрирования (IX).

Описание опыта. Смесь 0,05M амида кислоты, 0,1 г натрия, 0,025 г неозона «Д» в 10—20 мл растворителя перемешивается в условиях, указанных в таблице. После экстракции реакционной смеси эфиром и отгонки растворителя перегонкой в вакууме выделяются непрореагировавшие исходные реагенты и продукты реакции (таблица).

Ереванский государственный
медицинский институт

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՅԱՆ, Գ. Գ. ՍՈՒՔԻԱՅԱՆ, Ռ. Թ. ԿՐԻՔՈՐՅԱՆ, Ա. Փ. ՆԵՊՈՅԱՆ,
Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ

Արալկիլաբիլի և կրոտոնաբիլի դիալկիլամիդների փոխակերպումները
նատրիումի կատալիտիկ բանակուրյունների առկայությամբ

Ցույց է տրվել, որ նատրիումի կատալիտիկ բանակուրյունների առկայու-
թյամբ մեթակրիլաթթվի դիալկիլամիդներն ենթարկվում են անիոնային 3+
+2-ցիկլոդիմերման՝ առաջացնելով 1-մեթիլ-1,3-ցիկլոպենտանդիկարբոնա-
թթվի բիս-դիալկիլամիդներ:

Նկատվել է, որ կրոտոնաթթվի դիէթիլամիդի դեպքում տեղի է ունենում
դժային դիմերում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ W. Bannwarth, R. Eidenschink, Th. Kauffmann, *Angew. Chem.*, 86, 476 (1974).
² Г. Т. Мартиросян, А. И. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, И. П. Белецкая, *ЖОрХ*, 14, 460 (1978).