



УДК 547.332+547.741

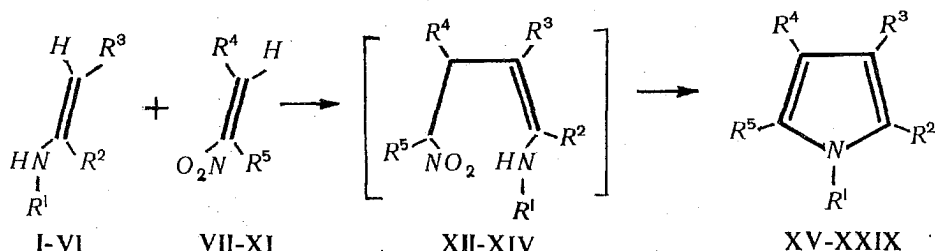
Н.А. СОКОЛОВ

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРООЛЕФИНОВ

Interaction of alifatic and aromatic nitroolefines both with enamines of β -dicarbonyl compounds, and β -dicarbonyl compounds directly, gives corresponding substituted pyrroles with yields 42–70%. It was shown that reaction with enamines proceeds through forming of non-cyclic intermediates. The received products structures were confirmed by IR, PMR spectroscopy and elemental analysis.

В основу достаточно многочисленных методов получения пиррола и его производных положены различные модификации синтеза Кнорра [1,2]. В литературе [3–6] имеются сведения о возможности применения нитроолефинов для синтеза соединений ряда пиррола, в частности 2-нитро-1-фенил-1-пропена [3], β -нитростирола [4] и его замещенных в ароматическом кольце [5]. В роли второго компонента применялись енамины эфиров кетокислот [3,6] или же непосредственно 1,3-дикарбонильные соединения [4,5].

С целью получения новых соединений, содержащих пиррольный цикл, нами изучено взаимодействие нитроолефинов алифатического и жирноароматического рядов как с енаминами β -дикарбонильных соединений, так и непосредственно с β -дикарбонильными соединениями. Показано, что в обоих случаях реакция приводит к соответствующим замещенным пирролам



где $\text{R}^1 = \text{H}$ (I, III, XII–XV, XVII, XX–XXII, XXV, XXVI, XXVIII); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (II, IV, VI, XVI, XVIII, XXIII, XXIV, XXVII, XXIX); CH_3 (V, XIX).

$\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (I–III, V, VI, XII–XVII, XIX–XXIII, XXV–XXVIII); C_6H_5 (IV, XVIII, XXIV, XXIX).

$\text{R}^3 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ (I, II, V, XII–XVI, XIX–XXI, XXIII, XXV, XXVI); CH_3CO (III, IV, VI, XVII, XVIII, XXII, XXIV, XXVII–XXIX).

$\text{R}^4 = \text{CH}_3$ (X, XII, XXII–XXV); $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ (XI, XII, XXV–XXIX); C_6H_5 (VII, VIII, XIV–XX); $n\text{-Cl C}_6\text{H}_4$ (IX–XXI).

$\text{R}^5 = \text{H}$ (VIII, X, XI–XIV, XX, XXII–XXIX); CH_3 (VII, IX, XV–XIX, XXI).

На первой стадии при взаимодействии с енаминами происходит присоединение по типу реакции Михаэля с образованием продуктов нециклического строения (XII–XIV), которые были выделены и охарактеризованы. В ИК-спектрах соединений (XII–XIV) валентные колебания NH_2 -группы проявляются в виде двух полос в области 3500 см^{-1} и 3300 см^{-1} , NO_2 -группы – в области 1550 см^{-1} , карбо-

нильной группы сложноэфирной группировки в области 1660–1650 см⁻¹, что соответствует структуре енамина в β-кетоефирах [7].

В ПМР спектрах соединения XII наблюдается неэквивалентность СН₃-групп изопропильного фрагмента, проявляющаяся в виде двух дублетов (1:1) 0,83 и 1,01 м.д. $J = 7,0$ Гц, а также неэквивалентность диастереотопных протонов метиленового звена, которая приводит к появлению двух кватрето 4,19 и 4,22 м.д. $J = 7,0$ Гц. Восстановлением интермедиата XII дитионитом натрия в 50%-ном этиловом спирте получен соответствующий пиррол (XXV). При проведении реакции нитроолефинов с енаминами в более жестких условиях (кипячение в спирте, ацетонитриле) от 2 ч (XV) до 40 ч (XVIII, XIX) образуются пирролы с выходами 42–70% (табл.1).

Таблица 1

Характеристика соединений XV–XXIX

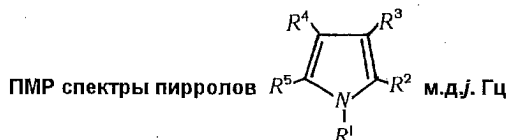
Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Элементный анализ						
			Найдено, %			Брутто, формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
XV 2,5 диметил-3-карбэтокси-4-фенилпиррол*	70	122–123	74,24	7,49	—	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂	74,04	7,04	5,76
XVI 1-бензил-2,5-диметил-3-карбэтокси-4-фенилпиррол	63	102–103	79,08	7,31	—	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂	79,21	6,91	4,21
XVII 3-ацетил-2,5-диметил-4-фенилпиррол	60	115	78,78	7,05	6,12	C ₁₄ H ₁₅ NO	78,36	7,08	6,57
XVIII 3-ацетил-1-бензил-2,4-дифенил-5-метилпиррол	52	136–137	85,78	7,05	—	C ₂₆ H ₂₃ NO	85,45	6,34	3,83
XIX 3-карбэтокси-1,2,5-триметил-4-фенилпиррол**	47	51–52	74,10	6,99	—	C ₁₆ H ₁₉ NO ₂	74,33	7,40	5,44
XX 3-карбэтокси-2-метил-4-фенилпиррол***	54	103–104	72,08	6,04	—	C ₁₄ H ₁₄ NO ₂	73,68	6,14	6,13
XXI 3-карбэтокси-2,5-диметил-4-(п-хлорфенил) пиррол	42	142–143	64,51	6,09	—	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ Cl	64,59	5,14	5,02
XXII 3-ацетил-2,4-диметилпиррол	33	123–125	68,65	8,97	10,17	C ₈ H ₁₁ NO	70,03	8,08	10,21
XXIII 1-бензил-2,4-диметил-3-карбэтокси-пиррол	43	39–40	74,73	7,73	—	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	74,33	7,40	5,44
XXIV 3-ацетил-1-бензил-4-метил-2-фенилпиррол	42	139–140	82,78	6,59	—	C ₂₀ H ₁₉ NO	82,99	6,62	4,84
XXV 3-карбэтокси-2-метил-4-изопропилпиррол	79	90	68,04	8,24	—	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	68,06	8,30	7,21
XXVI 3-карбэтокси-2-метил-4-изопропил-1-фенилпиррол	34	126	76,12	7,18	—	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	75,26	7,80	5,16
XXVII 1-бензил-3-карбэтокси-2-метил-4-изопропилпиррол	31	175°/4мм	75,74	8,07	4,91	C ₁₈ H ₂₃ NO ₂	80,27	8,61	5,70
XXVIII 3-ацетил-2-метил-4-изопропилпиррол	32	172–173°/4мм	72,78	9,09	8,46	C ₁₀ H ₁₄ NO	73,14	8,59	8,53
XXIX 3-ацетил-1-бензил-4-изопропил-2-фенилпиррол	32	97–98	83,48	7,80	—	C ₂₂ H ₂₃ NO	83,24	7,30	4,41

Примечание: Т.пл. °C: * – 121 [3, 5]; ** – 42 [3]; *** – 103–104 [4].

Непосредственное взаимодействие β-дикарбонильных соединений с нитроолефинами в присутствии оснований также приводит к соответствующим пирролам. Реакция проходит по схеме [5] с выходами, близкими к указанным (табл.1). Строение синтезированных пирролов подтверждается данными элементного анализа, а также ИК- и ПМР-спектрами (табл.2). Наиболее характеристичными являющиеся сигналы протонов NH-группы пирролов, незамещенных в положении 1, проявляющиеся в виде уширенного сигнала в области 8,82 м.д. (XIV) – 10,50 (XXII), а также сигнал протона 5-CH в виде уширенного синглета в

области 6,19 м.д. (XVIII) – 6,33 м.д. (XXII, XXVIII). Для соединения (XX) смещение полосы поглощения 5-CH протона в сторону сильных полей 5,06 м.д., вероятно, обусловлено влиянием бензольного кольца в положении 4.

Таблица 2



Соединение	R	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
XV	8,89 с.(-H)	2,27 с. (CH ₃)	0,98 т. (7,0) (CH ₃) 3,98 к. (7,0) (CH ₂)	7,13 с. (C ₆ H ₅)	1,89 с. (CH ₃)
XVI	5,0 с. (CH ₂) 6,68–7,73 м. (C ₆ H ₅)	2,33 с. (CH ₃)	0,83 т. (7,0) (CH ₃) 3,82 к. (7,0) (CH ₂)	6,67–7,73 м. (C ₆ H ₅)	1,86 с. (CH ₃)
XVIII	5,13 с. (CH ₂) 6,83–7,73 м. (C ₆ H ₅)	6,88–7,73 м. (C ₆ H ₅)	2,30 с. (CH ₃ CO)	6,83–7,73 м. (C ₆ H ₅)	2,13 с. (CH ₃)
XX	9,40 с. (H)	2,16 с. (CH ₃)	1,16 т. (7,2) (CH ₃) 4,10 к. (7,2) (CH ₂)	7,27 с. (C ₆ H ₅)	5,06 с. (H)
XXII	10,5 с. (H)	2,27 с. (CH ₃)	2,40 с. (CH ₃ CO)	2,13 с. (CH ₃)	6,33 с. (H)
XXIII	4,89 с. (CH ₂) 6,83–7,33 м. (C ₆ H ₅)	2,30 с. (CH ₃)	1,26 т. (7,0) (CH ₃) 4,17 к. (7,0) (CH ₂)	2,06 с. (CH ₃)	6,19 с. (H)
XXIV	4,89 с. (CH ₂) 6,83–7,66 м. (C ₆ H ₅)	6,83–7,66 м. (C ₆ H ₅)	1,79 с. (CH ₃ CO)	2,06 с. (CH ₃)	6,23 с. (H)
XXV	8,82 с. (H)	2,33 с. (CH ₃)	1,31 т. (7,6) (CH ₃) 4,20 (7,6) (CH ₂)	1,16 д. (7,2) (CH ₃) ₂ 3,32 м. (7,2) CH	6,23 с. (H)
XXVII	4,82 с. (CH ₂) 6,66–7,33 (C ₆ H ₅)	2,26 с. (CH ₃)	1,27 т. (7,5) (CH ₃) 4,13 к. (7,5) (CH ₂)	1,0 д. (7,2) (CH ₃) ₂ 3,23 м. (7,2) CH	6,23 с. (H)
XXVIII	9,33 с. (H)	2,26 с. (CH ₃)	2,39 с. (CH ₃ CO)	1,06 д. (7,0) (CH ₃) ₂ 3,23 м. (7,0) (CH)	6,33 с. (H)

Таким образом, реакция нитроолефинов с β-дикарбонильными соединениями и их производными носит общий характер и может быть использована для синтеза пирролов различной степени замещения.

Экспериментальная часть

Исходные нитроолефины и енамины получены по известным методикам с константами, значения которых близки приведенным в литературе [8, 9]. ИК-спектры снимались в растворах CCl₄ (10⁻¹ мол/л) на приборе Specord-75-Ir и в таблетках с KBr на Ur-20. ПМР-спектры – на спектрометре Tesla BS 467A, Bruker AC200 с рабочей частотой 60 МГц и 200 МГц. Контроль за ходом реакции осуществлялся ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

Этил-2-(α-аминоэтилиден)-4-метил-3-нитрометилпентаноат (XII). Эквимолярную смесь этил-3-амино-2-бутеноата (2,58 г, 20 ммол) и 3-метил-1-нитробутена-1 (2,3 г, 20 ммол) в 15 мл спирта выдерживали в течение 2 ч на водяной бане при температуре не выше 50°C; по охлаждении выпадали кристаллы, которые отфильтровывались и перекристаллизовывались из петролейного эфира. Получили 1,3 г (61%) (XII) с т.пл. 81–82°C. Элементный анализ. Найдено, %: С 53,89; Н 8,39; N 12,20. C₁₁H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: С 54,08; Н 8,25; N 11,46.

Этил-2-(α-аминоэтилиден)-3-метил-4-нитробутаноат (XIII). Был получен по описанной методике из этил-3-амино-2-бутеноата (20 мм) и 1-нитропропена (20 мм) с выходом 54%. Т.пл. 49–50°C (из петролейного эфира). Элементный анализ. Найдено, %: С 50,63; Н 7,80; N 12,75. C₉H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 49,99; Н 7,46; N 12,96.

Этил-2-(α-аминоэтилиден)-4-нитро-3-фенилбутаноат (XIV). Был получен по описанной методике из этил-3-амино-2-бутеноата (20 мм) и 1-нитро-2-фенилэтена (20 мм) с выходом 28%. Элементный анализ. Найдено, %: С 60,71; Н 6,64; N 9,38. C₁₄H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: С 60,62; Н 6,32; N 10,07.

Синтез пирролов (XV–XXIX). 1. Реакция енаминов с нитроолефинами (XV–XXIV, XXVI–XXIX). К раствору нитроолефина (VII–XI) (20 мм) в 20 мл спирта прибавляли порциями енамин (I–VI) (20 мм) и кипятили с обратным холодильником на водяной бане, пока реакционная смесь не окрасится в желтый цвет (XV – 2 ч, XXIX – 40 ч). Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. По охлаждении из реакционной смеси выпадает осадок, который перекристаллизовывали из петролейного эфира. В случае соединений (XXII–XXIX) растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (2-й степени активности по Брокману, нейтральный). Элюент-петролейный эфир : эфир 1:1. Растворитель отгоняли, в остатке соответствующий пиррол. Константы и выход продуктов представлены в табл. 1.

2. Гетероциклизация соединения XII 2,44 г (10 мм) этил-2-(α -аминоэтилиден)-4-метил-3-нитропентаноата растворяли в 20 мл 50%-ного спирта и в течение часа добавляли 4 г дитионита натрия, затем вносили 1 г карбоната натрия и кипятили в течение 4 ч. По окончании реакционную смесь подкисляли уксусной кислотой, экстрагировали эфиром (3х20 мл), высушивали сульфатом натрия, эфир отгоняли, остаток закристаллизовывали, после перекристаллизации из петролейного эфира получили 1,1 г (52%) 2-метил-4-изопропил-3-этоксикарбонилпиррола (XXV) с т.пл. 90°C. Проба смешения с пирролом, полученным по общей методике, депрессии температуры плавления не дает.

3. Реакция β -дикарбонильных соединений с нитроолефинами (XV–XVIII, XXV–XXVIII). По методике [4] смесь эквимольных количеств (10 мм) ацетоуксусного эфира (ацетилацетона) и соответствующего нитроолефина выдерживали с 3 мл 0,7 М раствора метилата натрия в метиловом спирте в течение часа при комнатной температуре, к суспензии добавляли 10 мл метилового спирта, пропускали аммиак до насыщения и оставляли при 0°C для кристаллизации. Выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из петролейного эфира. Результаты представлены в табл. 1.

4. Реакция дикарбонильных соединений с нитроолефинами (XV, XVII, XIX, XX, XXV, XXVIII, XXIX). По методике [5] к раствору 30 мм нитроолефина в 100 мл эфира вносили 0,1 г порошкообразного гидроксида калия и затем по каплям при перемешивании вносили 30 мл дикарбонильного соединения; реакцию проводили до перехода окраски реакционной смеси в желтый цвет, после чего добавляли 100 мл воды, эфирный слой отделяли, промывали водой. Эфир отгоняли, остаток смешивали с 20 мл воды, добавляли 1 мл концентрированной соляной кислоты, кипятили 30 мин и оставляли для кристаллизации на холоде. Выход и константы пирролов представлены в табл. 1.

1. Общая органическая химия. М., 1985. Т.8. С.332.

2. Собенина Л. И., Михайлова А. И., Трофимов Б. А. // Усп. химии. 1989. Т.58. №2. С.275.

3. Meyer H., Lieb. Ann. Chem. 1981. S.1534.

4. Gomes Sanchez A., Stifel B.M., Fernandes Fernandes R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982. №2. P.441.

5. Boberg F., Gazzburg K.H., Gorlich R.J. et al. // Lieb. Ann. Chem. 1985. №2. S.239.

6. Grob C.A., Kamenisch R. // Helv. Chem. Acta. 1953. V.36. №2. P.4958.

7. Smith D., Taylor P. // Spectrochimica Acta. 1976. V.32A. P.1477.

8. Перекалин В. В. Непредельные нитросоединения. М., 1961. С.34.

9. Органикум. М., 1979. Т.2. С.58.

Поступила в редакцию 27.01.97.

УДК 678.742.23:62-492.2

Ю.И.МАТУСЕВИЧ, В.Ю.МАТУСЕВИЧ, Л.П.КРУЛЬ

ДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОКЛЕЕВОГО ПОКРЫТИЯ

The process of powdered polyethylene production by cryogenic technology has been investigated. The highest dispersity was achieved in the case of higher melt flow polyethylene. Use of this powder as a thermoplastic adhesive leads to a substantial reducing a temperature of interlining adhere to sewing fabrics and leather.

Измельченные полимерные материалы в виде порошков находят все большее применение в самых различных областях промышленного производства [1]. Их используют в качестве покрытий, присадок к смазочным и лакокрасоч-