

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЕНАМИНОВ ДИМЕДОНА
С АКРОЛЕИНОМ

С. Г. АГБАЛЯН и А. О. НШАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 16 X 1972

Изучена реакция алкилирования енаминов, полученных из димедона, акрилонитрилом, метилакрилатом и акролеином. Оказалось, что первичные и вторичные енамины димедона, слабые нуклеофильные реагенты, при кипячении не вступают в реакцию с акрилонитрилом и метилакрилатом. Те же енамины при комнатной температуре взаимодействуют с акролеином. Согласно ИК и ПМР спектрам, строение полученных соединений соответствует продуктам С-алкилирования: в ИК спектрах имеются полосы поглощения, характерные для кетогруппы енаминов димедона ($1570-1615\text{ см}^{-1}$), альдегидного карбонила и СН (1725 и 2720 см^{-1}), а также NH или NH_2 ($3120-3280\text{ см}^{-1}$); в ПМР спектрах отсутствует винильный протон при C_2 , имеющийся в спектрах исходных енаминов. Следовательно, при алкилировании акролеином, так же, как и при ацилировании енаминов димедона, образуются С-производные [1].

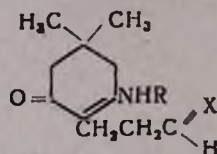
Известно, что карбонильная группа в енаминокетонах весьма инертна, поэтому закономерно, что при взаимодействии синтезированных нами альдегидов с гидразином образуются гидразоны за счет альдегидной группы, что подтверждается исчезновением в ИК спектрах гидразонов полос поглощения, характеризующих альдегидную группу.

Экспериментальная часть

Взаимодействие иминов димедона с акролеином. К 0,01 моля имина димедона при охлаждении ледяной водой приливали 2 мл акролеина и после завершения экзотермической реакции оставляли на 2 дня. Вязкую массу кристаллизовали из петролейного эфира. Продукты конденсации—белые порошки, плавящиеся со вспениванием.

Гидразоны получили кипячением 0,05 моля С-алкильного производного с 1 мл гидразин-гидрата и 5 мл спирта в течение 10 час. Реакционную смесь упаривали на водяной бане досуха, промывали ацетоном. Образовавшиеся гидразоны—порошки ярко-желтого цвета, плавящиеся со вспениванием.

Таблица



R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					C		H		N	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
H	O	59,0	108—110	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	68,12	67,79	8,79	8,77	6,79	7,17
CH ₃	O	53,1	120—122	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	68,94	68,87	9,12	9,15	6,53	6,69
C ₂ H ₅	O	47,0	97	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	69,51	69,87	9,20	9,47	6,32	6,27
H	NNH ₂	88,7	115—118	C ₁₁ H ₁₆ N ₃ O	62,80	63,14	9,49	9,15	20,45	20,08
CH ₃	NNH ₂	89,3	147—150	C ₁₂ H ₁₈ N ₃ O	63,97	64,54	9,15	9,48	19,11	18,81
C ₂ H ₅	NNH ₂	90,1	143—144	C ₁₃ H ₂₀ N ₃ O	65,41	65,79	9,42	9,75	17,39	17,69

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. H. Alt, A. F. Speziale, J. Org. Chem., 29, 798 (1964).