

УДК 542.947+547.323+547.333+547.388

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И  
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХVII. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛЬДОЕНАМИНОВ  
 ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ С-АЛКИЛИРОВАНИЕМ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ  
 ЕНАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

А. Т. БАБАЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН, А. Ж. ГЕВОРКЯН и П. С. ЧОБАНЯН

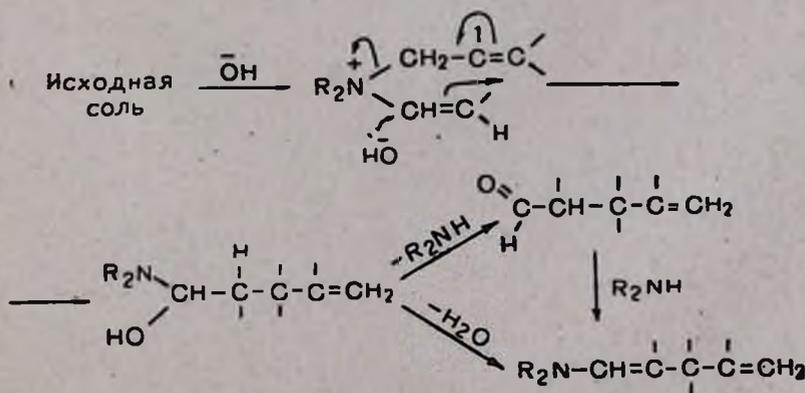
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1977

Установлено, что соли диалкил(β-галондэтил)аммония, содержащие 2,3-непре-  
 дельную группу, в водно-щелочной среде в присутствии диалкиламина в результате  
 внутримолекулярного С-алкилирования промежуточной енаммониевой соли образуют  
 енамин с высоким выходом. Состав алкильных групп енамина находится в зависи-  
 мости от природы алкильных групп исходной соли и добавляемого диалкиламина.

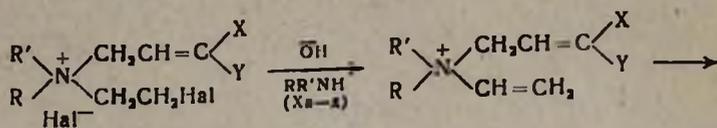
Табл. 2, библи. ссылок 4.

Потенциально енаммониевые соли, содержащие 2,3-непредельную  
 группу, в водно-щелочной среде подвергаются перегруппировке-рас-  
 щеплению с образованием альдегида и енамина [1—3]. Относитель-  
 ные количества последних находятся в зависимости от природы ал-  
 кильных групп исходной соли [4]. Реакция представляется схемой,  
 включающей два пути для образования названных соединений.

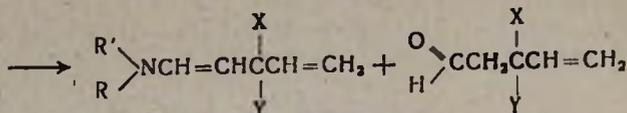


Интересно было выяснить возможность использования этой реак-  
 ции в синтезе непредельных альдоенаминов, труднодоступных другими  
 путями. Можно было ожидать положительных результатов при про-  
 ведении реакции в присутствии вторичного амина. Настоящее сообще-

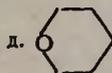
ние посвящено выяснению этого вопроса на примере солей диалкил-(β-галондэтил) (3-метил-2-бутенил)- (Ia-в), -(2-бутенил)- (IIa) и -(3-фенилаллил)аммония (IIIa).



(Ia-в, IIa, IIIa)



	X	Y	RR'
I, IV, VII,	CH <sub>3</sub> ,	CH <sub>3</sub> ,	а. (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,
II, V, VIII,	H	CH <sub>3</sub> ,	б. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,
III, VI, IX,	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	в. CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,
			г. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ,



Исследования показали, что наилучшие результаты получаются при проведении реакции под действием 2,5-мольного количества 25% водного раствора едкого кали в присутствии эквимольного количества диалкиламина. Эти результаты приведены в табл. 1, там же в скобках указаны выходы под действием двойного количества пиперидина в отсутствие едкого кали.

Как видно из полученных результатов, можно исходить из диметиламмониевой соли и, добавляя амин с нужным составом алкильных групп, получить енамин с алкильными группами добавленного амина. Данные о впервые описываемых енаминах приведены в табл. 2. Отдельными опытами установлено, что как альдегид, так и енамины, получаемые из солей Ia-в, вполне устойчивы в водно-щелочной среде и после 24-часового взаимодействия с 25% раствором едкого кали при 20—25° обратно возвращаются (85—90%) без изменения. Иная картина наблюдается в присутствии диалкиламина. Альдегид VII в присутствии эквимольного количества пиперидина (Xб) и 2,5-мольного количества 25% водного раствора едкого кали полностью расходуется с образованием енамина IVб (34%) и высококипящих аминных продуктов. В отсутствие едкой щелочи под действием 25% водного раствора Xб образует енамин IVб (61%) и 10% альдегида возвращается обратно. Взаимодействие IVа с Xб приводит к смеси IVа и IVб. В присутствии едкого кали выход продукта переаминирования повышается. Как и следовало ожидать, IVб в присутствии эквимольного количества диметиламина (Xа) и 2,5-мольного количества 25% раствора едкого ка-

ли не образует продукта переаминирования и возвращается обратно (85%).

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—III с 2,5-мольным количеством 25% водного раствора едкого кали и эквимольного количества диалкиламинов Ха-д при комнатной температуре. В скобках выходы под действием 2-кратного мольного количества пиперидина (Хб) в отсутствие едкой щелочи

Исходная соль	Hal <sup>-</sup>	Диалкиламины	Продукты реакции	Выход, %
Ia	Br	Ха	Енамин IVa	73
		Хб	Альдегид VII	10
			IVб	76 (40)
			VII	0 (2)
			IVб	70
Хв	VII	0		
Ia	Cl	Хб	Енамин IVб	72
		Хг	Альдегид VII	0
		Хд	IVг IVд	60 67
Iб	Br	Хб	IVб	73
Iв	Br	Ха	IVв	72
			VII	0
IIa	Cl	Хб	Енамин Vб	70
			Енамин кротоновой конденсации	4
			Альдегид VIII	5
IIIa	Cl	Хб	Енамин VIб	73 (50)
			Альдегид IX	1 (2)

### Экспериментальная часть

*Общее описание реакции.* К водному раствору испытуемой соли (Ia-в, IIa, IIIa) прибавляются растворы едкого кали и вторичного амина (Ха-д). Реакционная смесь оставляется 4—5 час. при комнатной температуре и затем экстрагируется эфиром. Экстракт сушится и перегоняется (табл. 1). Чистота полученных енаминов проверялась хроматографически (хроматограф «Хром-31, колонка—твердая фаза—целит, неподвижная фаза—15% твин и 5% апиэзон,  $l=1$  м, скорость гелия 40—50 мл/мин,  $d=5,5$  мм,  $t=130-180^\circ$ ).

Взаимодействие альдегида VII и его енаминов со вторичными аминами и едким кали проводилось аналогично общему описанию.

Таблица 2

## Енамины, синтезированные впервые

Енамины	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см <sup>-1</sup>
				С	Н	N	С	Н	N	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH} \end{cases} \text{CCH} = \text{CH}_2 \\ \text{IVв} \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	120—121/6	1,5220	83,41	9,64	6,79	83,72	9,76	6,51	1640, 1678, 3090, 1595, 720
$\begin{array}{c} \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH} = \text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CCH} = \text{CH}_2 \end{cases} \\ \text{IVд} \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	67	72—74/3	1,4904	72,80	10,52	7,78	72,92	10,50	7,73	1640, 1678, 3090
$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_3\text{NCH} = \text{CH} \begin{cases} \text{CH} \\ \text{CCH} = \text{CH}_2 \end{cases} \\ \text{Vб} \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70	88,5—90/8	1,4915	80,45	11,80	8,64	80,00	11,51	8,48	.
$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_3\text{NCH} = \text{CH} \begin{cases} \text{CH} \\ \text{CCH} = \text{CH}_2 \end{cases} \\ \text{VIб} \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	73	155—156/6	1,5530	84,42	9,05	6,09	84,59	9,25	6,16	1640, 1678, 3090, 1595, 720

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXVII. ԶԱԳԵՑԱԾ ԱԼԴՈՆԱՄՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ  
ԵՆԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԿՈՒԱՑԻՆ C-ԱԼԿԻԼՄԱՄԲ  
ԶՐԱՀԻՄՆԱՑԻՆ ՄԻՋԱՎԱՑՐՈՒՄ

Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Փ. Ս. ՉՈՐԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2,3-չհագեցած խումբ պարունակող դիալկիլ(β-հալոգենէթիլ)ամոնիումային աղերի փոխազդեցությունը դիալկիլամինների հետ ջրահիմնային միջավայրում սենյակի շերմաստիճանում: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի արգասիք հանդիսացող ենամինի ալկիլ խմբերի կազմը կախված է ելանյութային աղի և ավելացվող երկրորդային ամինի ալկիլ խմբերի բնույթից:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXVII. SYNTHESIS OF UNSATURATED ALDOENAMINES BY INTRAMOLECULAR  
C-ALKYLATION OF POTENTIAL ENAMMONIUM SALTS IN AQUEOUS  
ALKALINE MEDIUM

A. T. BABAYAN, J. V. GRIGORIAN, A. Zh. GUEVORKIAN and P. S. CHOBANIAN

The rearrangement-cleavage reaction of dialkyl(β-halogenoethyl)ammonium salts containing 2,3-unsaturated groups in the presence of secondary amines and in an aqueous alkaline medium has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм.ССР, 34, 75 (1962).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ДАН Арм.ССР, 35, 173 (1962).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Tetrah., 20, 1371 (1964).
4. Дж. В. Григорян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян, Э. А. Калдрикян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 28, 909 (1975).