

сительное количество диалкиленамина в результате удаления из реакционной смеси диметиламина.

Настоящее сообщение посвящено проверке этого предположения и распространению реакции на новые примеры. С этой целью изучалось взаимодействие галоидных солей диметил (2-бромэтил)-, -(3-метилкротил)- (I) и -(3-фенилаллил)аммония (II) со вторичными аминами, указанными в табл. 1.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—III с 2,5-мольным количеством 25% водного раствора едкого кали и эквимольным количеством вторичного амина при 90—95° в течение 1 ч

Исходная аммониевая соль	Вторичные амины $\text{RN} \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{H} \end{matrix}$		Продукты реакции, %	
	R	R'	енамины	
			A	B
I	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	14 (23)**	65 (64)
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	11 (26)	71 (50)
	C_6H_5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	62	—
	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	14	66
	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	70	15
II	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	77
	CH_3	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	71
III*	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	62
	CH_3	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	50

* При 105—110°.

** В скобках указан выход при комнатной температуре.

Результаты взаимодействия соли I с метилаллил- и диаллиламинами при 90—95° и комнатной температуре показывают, что повышение температуры не оказывает заметного влияния на общий выход енаминов, однако при этом в случае диаллиламина наблюдается повышение выхода диаллилленамина.

Данные табл. 1 показывают, какое большое влияние имеет природа алкильных групп добавляемого амина. Так, например, в случае взаимодействия соли I с фенилаллиламином получается диметиленамин (62,1%) наряду с соответствующим альдегидом (19,6%). N-Фенил-N-аллиленамин не образуется. В результате взаимодействия соли II с метил (3-метилкротил)- и метилбензиламинами с высокими выходами получаются енамины с алкильными группами добавленного амина, диметиленамины не образуются.

Изучалось также взаимодействие метил (3-метилкротил)- и метилбензиламина с солью диметилдиаллиламмония (III): для первой ста-

Смешанные третичные альдоенымины, синтезированные впервые

Енамины	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹	ПМР спектр, δ, м. д.
				С	Н	N	С	Н	N		
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	66	82–83/3	1,4740	80,68	11,79	7,38	80,82	11,91	7,25	920, 3090, 1645, 1668–1670	1,07 с [C(CH ₃) ₂], 1,65 п 1,73 два м [(CH ₃) ₂ C=], 2,44 с (NCH ₃), 3,37 уш. д (CH ₂), 4,12 д (NCH=CH), 4,7–5,3 м (CH ₂ =), 5,5–6,0 м (3H, CH=).
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	77	133–135/3	1,5410	84,58	9,24	5,58	84,64	9,54	5,80	920, 3090, 1640, 1660, 1500, 1590, 3030, 3060	1,05 с [C(CH ₃) ₂], 3,4–3,6 м (CH), 2,41 с (NCH ₃), 5,4–6,5 м (3H, CH=), 4,7–5,5 м (CH ₂ =), 7,2–7,5 м (C ₆ H ₅)
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	62	81–81,5/10	1,4720	80,42	11,65	7,96	80,44	11,73	7,82	915, 3085, 1665–1670	1,6 м (9H, =CCH ₃), 2,33 п 2,28 два с (3H, NCH ₃), 2,5–3,2 м (4H, CH ₂), 4,8–6,0 м (3H, =CH)
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	71	175–176/4	1,5732	86,51	7,90	5,26	86,69	7,98	5,32	920, 3090, 1660–1670, 1645, 1500, 1600, 3060	2,35 с (3H, NCH ₃), 3,86 с (2H, CH ₂ C ₆ H ₅), 7,08 м (10H, C ₆ H ₅), 4,7–5,1 м (2H, =CH ₂), 5,86 м (1H, CH=CH ₂), 5,88 м (1H, NCH=, J _{HH} =12,6 Гц), 3,8–4,4 м (2H, =CHCHC ₆ H ₅)
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	50	101–102/5	1,5220	83,29	9,30	6,72	83,58	9,45	6,96	920, 3090, 1660–1665, 1500, 1590, 3030	—
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	15	97–98/6	1,4792	74,40	10,01	15,62	74,15	10,11	15,73	2260, 920, 1640, 1660, 3090	—

дин—изомеризации аллильной группы в α -непредельную, требуется не сколько более высокая температура (105--110°).

Данные относительно смешанных альдоенаминов, описываемые впервые, приведены в табл. 2.

Таким образом, разработан простой способ получения смешанных енаминов. Особенно интересны енамины, содержащие 2-алкенильную группу.

Чистота альдоенаминов проверена ГЖХ, а строение доказано данными ИК и ПМР спектров.

Экспериментальная часть

Опыты проводились при мольном соотношении соли, щелочи и вторичного амина 1:2,5:1. Смесь растворов четвертичной аммониевой соли, едкого кали и вторичного амина нагревается на кипящей водяной бане, в случае III—на масляной бане при 105—110° 1 ч. Реакционная смесь экстрагируется эфиром, сушится над сульфатом магния и перегоняется.

Хроматографический анализ осуществлен на приборе ЛХМ-8МД, модель 5 с детектором теплопроводности, колонка из нержавеющей стали размером 2000×3 мм, наполнитель 5% силиконовый эластомер E-301 на хроматоне N-Aw-НМДС (0,126—0,160 мм), газ-носитель—гелий (скорость 60—80 мл/мин), температура 18—250°. ИК спектры сняты на UR-20, а спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в CCl₄. Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ГМДС.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLIX. ԿԱՌՇ ԱՂԴՈՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՔԵԶ

Չ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Հ. ԶԵՐՔԵԶՅԱՆ և Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ

Պոտենցիալ դիմեթիլ(2-ալկենիլ)ենամոնիումային աղերի ջրա-հիմնային ճեղքումը դիալկիլամինների ներկայությամբ տարածված է նոր օրինակների վրա: Ցույց է տրված, որ սենյակայինի փոխարեն ռեակցիան 90—95° տանելը նկատելի ազդեցություն չի թողնում դիմեթիլ- և դիալկիլենամինների ընդհանուր ելքերի վրա: Սակայն այդ դեպքում բարձրանում է դիալկիլենամինի ելքը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLIX. SYNTHESIS OF MIXED ALDOENAMINES

J. V. GRIGORIAN, A. ZH. GUEVORKIAN, A. A. CHERKEZIAN
and A. T. BABAYAN

The aqueous-alkaline cleavage of potential dimethyl(2-alkenyl)-
penammonium salts in the presence of dialkyl amines has been applied
to new examples. It has been shown that no significant change is ob-
served in the total yields of dimethyl and dialkylenamines, although the
yield of the latter becomes higher when the reaction is carried out at
90—95°C, rather than at room temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, Авт. свид. СССР № 602495, Бюлл. изобр. 1978 с приорит. от 22. 7. 1976 г.
2. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, П. С. Чобанян, Арм. хим. ж., 30, 987 (1977).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм. ССР, 34, 67 (1962).
4. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Tetrah. 20, 1371 (1964).
5. Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 789 (1979).