

1. В. С. Шмидт. Экстракция аминами, Атомиздат, М., 1980, стр. 3.
2. Р. Д. Дарст. Ионселективные электроды, Изд. «Мир», М., 1972, стр. 68.
3. Л. Г. Богашова, М. Г. Валяшко, Д. С. Порывкин, Е. А. Матерова, Изв. вузов, «Химия и хим. технология», 13, 380 (1970).
4. А. Л. Шабанов, Докт. дисс., АЗИНЕФТЕХИМ, Баку, 1973.
5. А. М. Азизов, Канд. дисс., АЗИНЕФТЕХИМ, Баку, 1983.
6. М. М. Мовсузаде, И. Бегер, П. А. Гурбанов, А. М. Азизов, К. Пошманн, Тематич. сб. научн. тр. «Хлорсодержащие органические соединения», Баку, 1982, стр. 3.
7. О. С. Мухин, Л. В. Годик, А. Д. Фараджев, Деп. статья № 591 ХП-Д 82 № 9, 1982, стр. 97; РЖХ, 1982, 18Г132 Деп.

*Армянский химический журнал, т. 38, № 7, стр. 417—423 (1985 г.)*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+542.951.8+547.12+547.333+547.388

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛХХХХ. СИНТЕЗ ИМИННЫХ И ЕНАМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
4-ПЕНТЕНАЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ВИНИЛЬНУЮ ГРУППУ В  $\alpha$ -ПОЛОЖЕНИИ

А. Ж. ГЕВОРКЯН, А. М. ГАЛОЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН,  
Н. П. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VIII 1984

Показано, что 1,4-бис(диметилаллил)аммониевые соли с 2-бутениленовой общей группой в водно-щелочной среде в присутствии первичных и вторичных аминов подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием иминов и енаминов, соответственно. Установлено, что в отсутствие едкой щелочи реакция протекает медленнее.

Табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Диалкилаллиламмониевые соли, содержащие потенциальную  $\alpha,\beta$ -непределельную группу, под действием первичных аминов образуют имины [1, 2], а под действием вторичных аминов—енамины [3—5].

Известно также, что 1,4-дичетвертичные аммониевые соли, содержащие аллильного типа группы наряду с общей 2,3-непределельной, под действием водной щелочи подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием альдегидов за счет общей и боковой групп [6, 7].

В связи со сказанным было интересно выяснить поведение 1,4-диаммониевых солей I—V по отношению к первичным и вторичным аминам. В настоящей работе показано, что 1,4-бис-(диметилаллил)аммониевые соли с 2-бутениленовой общей группой взаимодействуют с первичными и вторичными аминами в водно-щелочной среде, образуя соответствующие имины и енамины замещенных 2-винил-4-пентеналей с высокими выходами.



отсутствие едкого кали основная часть ее возвращается обратно. В результате реакций выделено 23% имиона и 20% енамина, соответственно.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—V с первичными аминами при 90—92°

Исходная соль	Первичный амин	Выход продуктов реакции, %		
		имион	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	третичный амин
I*	а	VIa, 66,7	65,6	71,4
	б	VIIб, 68,8	63,9	70,1
II	в	VIIв, 65,3	65,9	69,1
	б	VIIIб, 70,1	64,2	70,6
III	в	VIIIв, 67,2	64,1	71,8
	а	IXa, 60,0	67,1	68,3
IV	б	IXб, 66,2	61,9	71,9
	г	IXг, 70,2	74,5	78,6
V	а	Xa, 73,2	68,3	74,1
	в	Xв, 51,8	61,8	70,2
	г	Xг, 68,7	66,9	70,9

\* При комнатной температуре в течение 5 ч.

Таблица 2

Результаты взаимодействия солей I—IV со вторичными аминами при комнатной температуре. В скобках приведены выходы до перегонки

Исходная соль	Вторичный амин	Выход продуктов реакции, %		
		енамин	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	третичный амин
I	д	XIд, (81,8)	72,5	81,0
	д	XIIд, (74,0) 68,3	69,3	75,8
II	е	XIIе, (72,6) 62,3	68,7	74,0
	ж	XIIж, (80,2) 66,4	78,3	83,1
III	д	XIIIд, (70,7) 56,1	69,8	71,3
	е	XIIIэ, (76,9) 62,8	69,6	73,9
	з	XIIIе, (73,3) 54,4	74,6	75,2
	и	XIIIи, (68,5) 49,8	67,4	70,4
	к	XIIIк, (80,4) 52,1	75,9	80,9
IV	д	XIVд, (71,1) 61,1	70,4	75,6
	е	XIVе, (80,1) 69,7	79,2	81,9
	ж	XIVж, (77,7) 61,9	72,7	78,1
	л	XIVл, (69,8) 50,8	71,6	73,1

## Физико-химические константы яминов VI—X

Таблица 3

Имины	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см <sup>-1</sup>	Т. пл. 2,4-ДНФГ, °C
			С	Н	N	С	Н	N		
VIa*	—	—	79,48	11,29	8,61	80,00	11,52	8,48	920, 990, 1640, 1655, 3010, 3087	122—123 [6]
VIIб	67—68/3	1,4910	79,62	10,57	8,50	80,98	10,42	8,59	890, 920, 980, 1640, 1650, 1670, 3015, 3090	145—146
VIIв	149—150/2	1,5730	84,14	8,42	7,32	84,42	8,54	7,03	710, 758, 895, 935, 980, 1505, 1585, 1630, 1645, 1660, 3030, 3060, 3080	145—146
VIIIб	61—63/3	1,4735	80,99	10,89	8,00	81,36	10,73	7,90	890, 922, 990, 1630, 1645, 1668, 3080	143—144 [7]
VIIIв	58—59/6	1,5735	84,69	9,10	6,73	84,51	8,92	6,57	708, 750, 923, 980, 1503, 1595, 1640, 3033, 3060, 3080	143—144 [7]
IXа	115—116/3	1,5370	84,61	9,37	5,79	84,21	9,65	6,14	710, 740, 920, 990, 1495, 1600, 1640, 1670, 3030, 3060, 3980	136—137
IXб	124—126/4	1,5500	85,51	8,27	6,10	85,33	8,44	6,22	720, 750, 920, 985, 1580, 1600, 1640, 1675, 3035, 3065, 3085	136—137
IXг	142—143/2	1,5450	85,70	9,20	5,35	85,39	9,33	5,24	710, 745, 1490, 1590, 1640, 1665, 3030, 3060, 3080	136—137
Xа	65/3	1,4770	81,72	11,08	7,10	81,67	11,00	7,33	923, 985, 1645, 1678, 3085	135—136 [7]
Xв	113—115/2	1,5422	84,60	9,07	6,42	84,58	9,25	6,17	710, 745, 920, 985, 1500, 1590, 1645, 3030, 3060, 3090	135—136 [7]
Xг	107—108/2	1,4898	82,01	11,58	6,23	81,40	11,59	6,01	920, 990, 1648, 1663, 3015, 3090	135—136 [7]

\* Охарактеризован в неперегнанном виде, т. к. при перегонке осмоляется.

## Физико-химические константы энаминов XI—XIV

Энамины	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, $cm^{-1}$	Т. пл. 2,4-ДНФГ, °C
			C	H	N	C	H	N		
XIд*	—	1,4810	81,59	10,54	8,16	81,36	10,73	7,91	920, 960, 990, 1610, 1640, 3085	122—123 [6]
XIe	75—77/5	1,4832	81,99	10,62	7,54	81,68	10,99	7,33	890, 923, 930, 990, 1610, 1640, 3090	145—146
XIe	137—138/2	1,4967	73,92	10,04	7,20	74,61	9,84	7,25	890, 917, 960, 990, 1610, 1640, 3085	145—146
XIж	60—61/6	1,4695	81,29	11,09	7,00	81,95	11,22	6,83	890, 925, 960, 983, 1610, 1650, 1675, 3080	145—146
XIId	102—103/6	1,4892	81,75	11,00	7,09	81,95	11,22	6,83	910, 950, 985, 1615, 1645, 3020, 3090	142—143 [7]
XIИз	107—108/30	1,4519	80,64	12,19	7,33	80,83	11,92	7,25	925, 950, 983, 1615, 1655, 3015, 3085	142—143 [7]
XIИe	108—109/6	1,4825	75,29	10,71	6,98	75,36	10,14	6,76	915, 950, 990, 1620, 1655, 3020, 3090	142—143 [7]
XIИи	146—148/5	1,5090	84,10	9,76	5,49	84,65	9,54	5,81	710, 745, 1495, 1585, 1600, 1642, 3030, 3060, 3085	142—143 [7]
XIИк	43—44/7	1,4694	77,69	9,24	6,30	77,92	9,09	6,06	735, 920, 960, 1020, 1500, 1615, 1635, 3087, 3120	142—143 [7]
XIVд	148—149/5	1,5462	84,92	8,98	5,39	85,38	9,09	5,53	710, 745, 923, 985, 1590, 1600, 1613, 3033, 3060, 3090	136—137
XIVe	95—96/4	1,5451	80,10	7,96	5,44	80,00	8,24	5,49	705, 758, 1488, 1580, 1600, 1640, 3030, 3060, 3085	136—137
XIVж	79—80/2	1,5441	85,79	8,98	5,33	85,39	9,35	5,24	708, 740, 930, 975, 1490, 1540, 1590, 1640, 3035, 3058, 3090	136—137
XIVл	145—146/2	1,5560	85,60	7,96	6,48	85,31	8,06	6,64	705, 735, 920, 985, 1573, 1600, 1648, 3030, 3060, 3090	136—137

\* Охарактеризован в перегретом виде, т. к. при перегонке осмоляется.

В ИК спектрах продуктов перегруппировки-расщепления в присутствии вторичных аминов, кроме поглощений, характерных для основных соединений (910—930, 950—990, 1610—1620, 1635—1655, 3020—3030, 3080—3090  $\text{см}^{-1}$ ), имеются полосы, характерные для сопряженной карбонильной группы (1670—1680  $\text{см}^{-1}$ ). Согласно данным ГЖХ, количество примесей 5—7%.

Следует отметить, что как имины, так и енамины получаются с большими выходами, чем соответствующие альдегиды [6, 7], за исключением соли V.

Строение полученных иминов и енаминов доказано данными ИК спектроскопии и отсутствием депрессии температуры плавления их 2,4-динитрофенилгидразонов в смеси с 2,4-динитрофенилгидразонами соответствующих альдегидов. Индивидуальность доказана с помощью данных ГЖХ. Физико-химические константы синтезированных иминов и енаминов приведены в табл. 3 и 4.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометре UR-20. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ-8МД», колонка 2  $\text{м} \times 3 \text{ мм}$ , 5% «Е-301» на хроматоне N-AW-HMDS (0,20—0,25  $\text{мм}$ ), скорость газа-носителя (гелий) 40—50  $\text{мл/мин}$ , температура 80—230°.

*Общая методика синтеза иминов и енаминов. а. Перегруппировка-расщепление солей II—V в присутствии первичного амина.* Водный раствор эквимольных количеств испытуемой соли, первичного амина в 2,5 мольного количества 25% едкого кали нагревали 1—2 ч при 90—92° в колбе с обратным холодильником, соединенным со склянкой Тищенко с титрованным раствором соляной кислоты и змеевиком приемником, охлажденным до —70°. Реакционную смесь периодически встряхивали. Контроль за ходом реакции осуществляли по увеличению образующегося слоя. По завершении реакции добавляли эфир. Эфирный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. Перегонкой выделяли продукты реакции. Данные приведены в табл. 1 и 3. При перегонке эфирного экстракта выделяющийся диметиламин улавливали титрованным раствором соляной кислоты. Обратным титрованием определяли количество диметиламина.

*б. Перегруппировка-расщепление соли I в присутствии первичного амина и солей I—IV в присутствии вторичного амина.* опыты проводили аналогично предыдущим с той разницей, что реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 20 ч, экстрагировали эфиром, эфир удаляли под умеренным вакуумом (20—40  $\text{мм}$ ), а остаток выдерживали 30 мин в вакууме (2  $\text{мм}$ ) при комнатной температуре. Затем определяли молекулярный вес титрацией, количественно осаждали 2,4-динитрофенилгидразон (в случае соли I чистоту продукта проверяли методом ГЖХ и снимали ИК спектр), остаток подвергали перегонке. Данные приведены в табл. 1, 2 и 4.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXXIX.  $\alpha$ -ԳԻՐԲՈՒՄ ՎԻՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 4-ՊԵՆՏԵՆԱԼԻ ԻՄԻՆԱՅԻՆ ԵՎ  
ԵՆԱՄԻՆԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ժ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Մ. ԳԱԼՈՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատված է, որ 2-բուտենիլենային ընդհանուր խմբով 1,4-բիս(դիմեթիլալիլ)ամոնիումային աղերը առաջնային և երկրորդային ամինների ներկայությամբ ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման, առաջացնելով համապատասխանաբար իմիններ և ենամիններ: Ցույց է տրված, որ ալկալու բացակայությամբ ռեակցիան դանդաղ է ընթանում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXIX. SYNTHESIS OF IMINE AND ENAMINE DERIVATIVES OF  
4-PENTENAL CONTAINING VINYL GROUPS IN THE  $\alpha$ -POSITION

A. Zh. GUEVORKIAN, A. M. GALOYAN, J. V. GRIGORIAN,  
N. P. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

It has been established that 1,4-*bis*(dimethylallyl)ammonium salts with common  $\alpha$ -butenyl groups undergo rearrangement cleavage in the presence of primary and secondary amines forming corresponding imines and enamines. It has been shown that the reaction proceeds slowly in the absence of alkalis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, А. М. Галоян, А. Т. Бабаян, Авт. свид. СССР № 1028664; Бюлл. изобр. № 26 (1983).
2. А. Т. Бабаян, Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, А. М. Галоян, ДАН Арм. ССР, 76, 221 (1983).
3. А. Т. Бабаян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, Авт. свид. СССР № 602495; Бюлл. изобр. № 14 (1978).
4. А. Т. Бабаян, Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, П. С. Чобанян, Арм. хим. ж., 30, 987 (1977).
5. Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 789 (1979).
6. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм. ССР, 34, 75 (1962).
7. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 411 (1964).