

where the benzyl group represents the migrating one (III) form a mixture of Stevens and Somme rearrangement products (IV, V) the latter predominating.

It has been shown that salts containing non-substituted or N-methylsubstituted amidomethyl groups (VI) together with a 2-butynyl one undergo exclusively a Hoffman cleavage only under similar conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 581.
2. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 306—309 (1986 г.)

УДК 547.333±547.35+547.362+547.415

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХС VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИНОВ ПЕНТЕН-4-АЛЕЙ С БРОММАГНИЕВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. М. ГАЛОЯН, Ф. С. КИНОЯН и А. Т. БАБАЯН

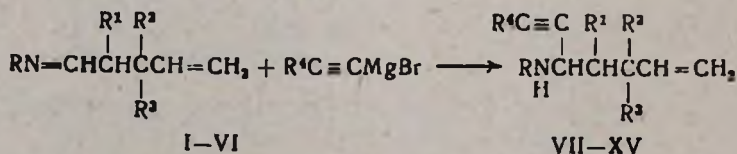
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19/III 1986

Взаимодействием иминнов пентен-4-алей с броммагниевыми производными ацетиленовых соединений получены 1,3-дизамещенные пропаргиламины.

Табл. 1, библи. ссылок 7.

Ранее нами был разработан метод получения иминнов [1]. Интересно было исследовать синтетические возможности этих иминнов. В настоящей работе осуществлено их взаимодействие с ацетиленовыми магнийорганическими соединениями. В качестве иминнов использовались имины пентен-4-алей [1, 2], в качестве ацетиленовых соединений — фенил-, N,N-диметиламинометил- и N,N-диэтиламиноэтилэтилмагнийбромиды.



- I, VII. $R=CH_2=CHCH_3$, $R^1=R^2=R^3=H$; II, IX. $R=C_6H_{11}$, $R^1=R^2=R^3=H$;
 III, X. $R=CH_2=CHCH_3$, $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$; IV, XI. $R=\text{трет.-}C_4H_9$, $R^1=CH_3$,
 $R^2=R^3=H$; V, XIII. $R=C_6H_5CH_2$, $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$;
 VI, XV. $R=CH_2=CHCH_3$, $R^1=H$, $R^2=R^3=CH_3$, $R^4=C_6H_5$;
 VIII. $R=CH_2=CHCH_3$, $R^1=R^2=R^3=H$; XII. $R=\text{трет.-}C_4H_9$, $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$;
 $R^4=CH_2N(CH_3)_2$; XIV. $R=C_6H_5CH_2$, $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$; $R^4=(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$.

Результаты исследований приведены в таблице.

Результаты взаимодействия иминов I—VI с фенил—(Ф), N,N-диметиламинометил—(ДМ) и N,N-диэтиламиноэтилэтилмагнийбромидом и (ДЭ)

Исходное соединение	Продукты реакции	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
					C	H	N	C	H	N	
I, Ф	VII	65,3	141—142 (3)	1,4989	85,01	8,29	6,00	85,33	8,44	6,22	700, 760, 920, 1640, 3030, 3060, 3085, 3320
I, ДМ	VIII	49,6	136—137 (2)	1,5060	75,64	10,80	13,39	75,72	10,67	13,59	920, 995, 1640, 3020, 3080, 3330
II, Ф	IX	64,4	138—139 (4)	1,5250	85,89	9,41	5,31	85,39	9,36	5,24	700, 760, 920, 970, 1570, 1600, 2230 след., 3015, 3040, 3090, 3315
III, Ф	X	58,9	123—124 (3)	1,5150	85,12	8,67	5,79	85,35	8,79	5,89	710, 770, 920, 995, 1550, 1600, 1640, 3030, 3080, 3320
IV, Ф	XI	39,4	115—116 (3)	1,4759	84,74	9,68	5,30	84,70	9,80	5,49	700, 760, 920, 990, 1550, 1600, 1640, 3030, 3060, 3080, 3320
IV, ДМ	XII	24,9	79—80 (2)	1,4780	75,90	11,53	12,00	76,27	11,86	11,86	920, 990, 1640, 3020, 3080, 3320
V, Ф	XIII	62,8	135—136 (2)	1,5730	86,89	8,62	5,02	87,19	7,65	4,84	700, 760, 920, 995, 1560, 1580, 1640, 3025, 3060, 3080, 3320
V, ДЭ	XIV	39,6	168—170 (3)	1,5185	80,49	10,11	8,90	80,77	10,26	8,97	710, 770, 920, 990, 1550, 1590, 1605, 1640, 3040, 3060, 3080, 3320
VI, Ф	XV	60,3	143—144 (2)	1,5480	85,63	8,16	5,34	85,37	9,09	5,53	710, 770, 920, 970, 1540, 1590, 1640, 3025, 3060, 3080, 3300

Данные таблицы показывают, что выходы полученных аминов зависят от природы заместителей как у ацетиленовой группы, так и магний-органического соединения у атома азота в имине. Следует отметить, что реакция с N,N-диметиламинометил- и N,N-диэтиламиноэтилэтилмагнийбромидами идет медленнее по сравнению с фенилэтилмагнийбромидом.

Независимо от продолжительности нагревания часть непрореагировавшего магнийорганического соединения возвращается обратно, одновременно возвращается либо имин, либо продукт его гидролиза.

Индивидуальность полученных соединений установлена с помощью ГЖХ, а строение—данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах имеются полосы поглощения концевой винильной группы, отсутствуют полосы поглощения, характерные для иминной группировки и замещенной ацетиленовой связи, за исключением соединения IX (табл.).

Отсутствие полос поглощения замещенной ацетиленовой связи в спектрах полученных соединений можно объяснить тем, что неподеленная электронная пара азота вступает в Р-π взаимодействие с ацетиленовой связью [3—7]. Учитывая, что в аммониевых солях в отличие от соответствующих аминов вышеупомянутое взаимодействие отсутствует и в ИК спектрах интенсивность поглощения тройной связи увеличивается [7], мы синтезировали гидрохлориды XIVa и XVa на основе аминов XIV и XV. Как и следовало ожидать, в ИК спектрах этих соединений отчетливо проявляются полосы поглощения тройной связи в областях 2240 (XIVa) и 2250 см^{-1} (XVa).

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20. Спектры аминов и диаминов сняты в чистом виде в тонком слое и в кюветах $d=0,048$ в растворе CCl_4 (концентрация 0,48 моль/л), а солей—в растворе CH_2Cl_2 (концентрация 0,5 моль/л, $d=0,042$). ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ—8МД, колонка 2000×3 мм, силиконовый эластомер Е-301 на носителе «Chromaton N-AW-HMDS (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 200—250°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общая методика синтеза. К эфирному раствору реактива Гриньяра, полученного из 0,1 моля Mg и 0,12 моля этилбромиды в 50 мл эфира, добавляли по 0,13 моля соответствующего ацетиленового соединения. После окончания экзотермической реакции реакционную смесь нагревали в течение 5 ч. Затем при комнатной температуре прикапывали 0,07 моля соответствующего имина и реакционную смесь нагревали 10 ч в случае соединений VII, IX, X, XI, XIII, XV и 20—25 ч в случае соединений VIII, XII, XIV при кипении эфира. Смесь обрабатывали 25% водным раствором хлористого аммония и экстрагировали эфиром. Отделяли эфирный слой, высушивали сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Результаты приведены в таблице. Полученные соединения—маслянистые жидкости, не дают пикратов.

Взаимодействием соединений XIV и XV с абс. эфирным раствором хлористого водорода получили соответствующие гидрохлориды—XIVa и XVa. Для XIVa найдено %: N 7,45; Cl 18,61. $C_{21}H_{34}N_2Cl_2$. Вычислено %: N 7,27; Cl 18,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 710, 770, 905, 980, 1550, 1600, 1640, 2250с, 3060, 3080, 3430. Для XVa найдено %: N 4,63; C 11,99. $C_{13}H_{24}NCl$. Вычислено %: N 4,83; Cl 12,26. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 710, 770, 900, 930, 950, 1565, 1585, 1600, 1640, 2240ср, 3060, 3080, 3420.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCVI. ՊԵՆՏԵՆ-4-ԱՆՆԵՐԻ ԽԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՏԵՆՉԱԿԱԿԱՄ ԱՑԵՏԻԼՆԵՐԻ ԲՐՈՄՄԱԳՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱԾԱՆՑՅԱՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԳԱԼՈՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Պենտեն-4-ալների իմինների և մոնտեղակալված ալցետիլենների բրոմմագնիումական ածանցյալների փոխազդեցությամբ ստացված են 1,3-դիտեղակալված պրոպարգիլամիններ: Ստացված միացությունների մաքրությունն ստուգված է զազ-հեղուկային բրոմատոգրաֆիայի միջոցով, իսկ կառուցվածքն ապացուցված է իհ սպեկտրոսկոպիական մեթոդով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCVI. THE INTERACTION OF AMINES OF PENTEN-4-AL WITH BROMOMAGNESIUM DERIVATIVES OF MONOSUBSTITUTED ACETYLENES

J. V. GRIGORIAN, A. M. GALOYAN, F. S. KINOYAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that 1,3-disubstituted propargyl amines are formed on interaction of amines of penten-4-al with bromomagnesium monosubstituted acetylenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1028664 (1981), СССР/Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Галоян А. М., Бабаян А. Т. — Бюлл. изобр. 1983, № 26.
2. Галоян А. М., Григорян Дж. В., Черкезян А. А., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 382.
3. Мушегян А. В., Баданян Ш. О., Киноян Ф. С., Зулумян Н. О. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 10, с. 939.
4. Мушегян А. В., Киноян Ф. С. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 1, с. 3.
5. Мушегян А. В., Алиев Р. К., Мирзоян С. В. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 6, с. 437.
6. Киноян Ф. С., Мхитарян Г. Р., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 283.
7. Киноян Ф. С., Мушегян А. В., Чухаджян Э. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 923.