

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙСХСVII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЕНАМИНОВ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ
АЦЕТАЛЬДЕГИДОВ С МЕТИЛ- И АЛЛИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. Ж. ГЕВОРКЯН, А. Ж. ПОШОТЯН и А. Т. БАБЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 IV 1986

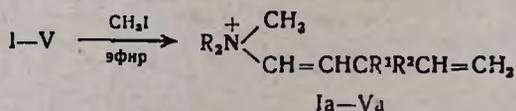
Показано, что в результате взаимодействия енаминов монозамещенных ацетальдегидов с иодистым метилом образуются продукты N-алкилирования с высокими выходами, а в случае бромистого аллила или кротила в зависимости от природы заместителя в енамине и условий реакции образуются или продукт N-алкилирования, или смесь продуктов N- и C-алкилирования. Установлено, что продукты N-алкилирования устойчивы как при нагревании их водных растворов на кипящей водяной бане, так и в водно-щелочной среде при комнатной температуре.

Табл. 4, библиографические ссылки 5.

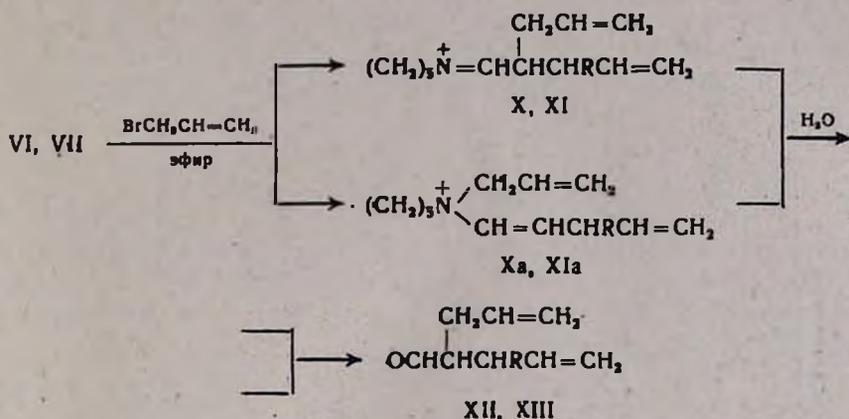
Согласно [1], при взаимодействии енаминов дизамещенных ацетальдегидов с иодистыми метилом и этилом в органических растворителях образуются продукты N-алкилирования, а в случае незамещенных и монозамещенных ацетальдегидов имеют место самоконденсация енаминов с отщеплением вторичных аминов и алкилирование последних. Известно также [1—3], что при алкилировании енаминов кротилбромидом имеет место C-алкилирование с аллильной изомеризацией кротильной группы.

Целью настоящей работы является изучение влияния природы заместителей в положении 3 енаминов пентен-4-олей I—VII на ход реакции с иодистым метилом и бромидами аллильного типа. В качестве растворителей использованы диэтиловый эфир, ацетонитрил и вода.

Исследования показали, что взаимодействие диметил- (I), диэтил- (3,3-диметилпентадиен-1,4-ил) аминов (II), N-(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)морфолина (III), N-(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)пиперидина (IV) и N-(3-фенилпентадиен-1,4-ил)пиперидина (V) с иодистым метилом в эфире при комнатной температуре протекает гладко и приводит к образованию продукта N-алкилирования с высокими выходами. В ИК спектрах имеются полосы поглощения, характерные как для концевой винильной группы (930—950, 970, 990, 1635—1640 см^{-1}), так и для двойной связи, находящейся в α -положении к азоту (1620—1630 см^{-1}). Результаты приведены в табл. 1. Следует отметить, что все полученные иодметилаты устойчивы при продолжительном стоянии.

I, Ia: $\text{R}_2=(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; II, IIa: $\text{R}_2=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$;III, IIIa: $\text{R}_2=\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; IV, IVa: $\text{R}_2=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$;V, Va: $\text{R}_2=(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$

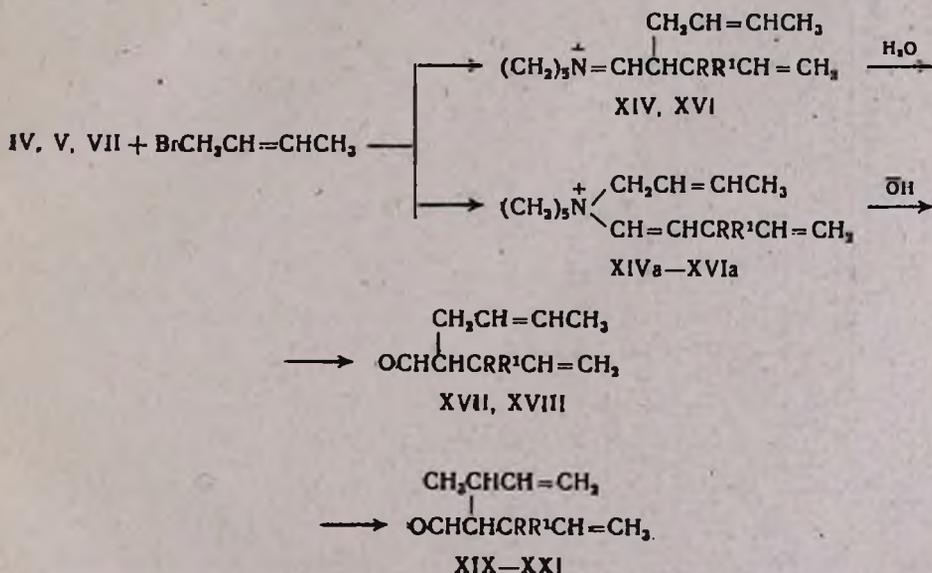
При взаимодействии енаминов IV и V с бромистым алилом также образуются лишь продукты N-алкилирования—VIIIa и IXa, соответственно, в то время как в случае N-(3-метилпентадиен-1,4-ил)-(VI) и N-(пентадиен-1,4-ил)пиперидинов (VII) образуется смесь продуктов N- и C-алкилирования, соотношение которых определялось водным гидролизом, отделением выделившегося альдегида и последующим щелочным гидролизом.



VI, X, Xa, XII: R=CH₃; VII, XI, XIa, XIII: R=H

Как видно из табл. 2, соотношение N- и C-алкилирования зависит от наличия растворителя и заместителей в положении 3 непредельной группы енаминов, затрудняющих C-алкилирование.

Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии енаминов IV, V и VII с бромистым кротилом (табл. 3).



V, XIV, XIVa, XVII, XIX: R=R¹=CH₃; V, XVa, XX: R=H, R¹=C₂H₅;
VII, XVI, XVIa, XVIII, XXI: R=R¹=H

Йодметилаты энаминов монозамещенных ацетальдегидов

Йодметилат	Выход, %	R_f	N, %		J, %		$T, \text{пл.}, \text{ } ^\circ\text{C}$	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta, \text{м. д.}; (\text{в } \text{D}_2\text{O})$
			найдено	вычислено	найдено	вычислено			
Ia	98,0	0,66	4,69	4,98	44,89	45,20	129—130	3087, 3053, 1645, 1620, 970, 950, 915	—
IIa	89,7	0,70	4,56	4,53	41,38	41,10	148—149	3085, 3005, 1635, 1620, 990, 968, 945, 925	—
IIIa	93,3	0,76	4,20	4,33	38,82	39,31	85—87	3080, 3010, 1640, 1635, 1620, 990, 970, 950, 930	1,25 с [6H, $(\text{CH}_2)_2$], 3,31 с (3H, NCH_3), 3,7÷4,2 м (8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$); 4,9÷5,2 м (2H, =CH ₂), 5,6÷6,4 (3H, =CH)
IVa	92,1	0,77	4,32	4,36	41,09	39,56	156—157	3090, 3060, 3010, 1640, 1630, 980, 930, 920	1,28 с [6H, $(\text{CH}_2)_2$], 1,75+2,05 м (6H, $(\text{CH}_2)_3$), 3,27 с (3H, NCH_3); 3,5÷3,9 м [4H, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_2$], 4,9÷5,3 м (2H, =CH ₂), 5,9÷6,6 м (3H, =CH)
Va	95,0	0,69	3,89	3,79	34,23	34,43	168—169	3070, 3060, 3010, 1642, 1600, 1580, 995, 980, 760, 710	1,23 с [6H, $(\text{CH}_2)_2$]; 1,74÷2,02 м [6H, $(\text{CH}_2)_3$]; 3,28 с (3H, NCH_3); 3,3÷3,7 м [4H, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_2$]; 4,7÷5,1 м (2H, =CH ₂); 5,8÷6,5 м (3H, =CH); 7,08 м (5H, C_6H_5)

Следует отметить, что заместители в положении 3 энаминов пентен-4-алей настолько затрудняют С-алкилирование, что даже после 10-часового нагревания энамина IV с бромистым кротилом в ацетонитриле образуется С-алкилированный продукт всего лишь с 7,5% выходом, энамин же V вообще не С-алкилируется бромистым кротилом.

Исключительно N-алкилированный продукт получается при взаимодействии энамина IV с 3-метилбутен-2-илхлоридом как в присутствии, так и в отсутствие эфира.

Установлено, что все N-алкилированные продукты устойчивы при 5-часовом нагревании их водных растворов на кипящей водяной бане и при 15—20-часовом стоянии их водно-щелочных растворов при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer—12B» с рабочей частотой 60 МГц с внутренним стандартом TMS. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol-254». Элюент—n-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода—10 : 7 : 6 : 4. Проявитель—пары иода.

Таблица 2

Результаты взаимодействия энаминов IV—VII с бромистым аллилом при комнатной температуре

Энамины	Растворитель	Продукты алкилирования (R ₁)	Общий выход, %	Т. пл., °С	N, %		Br ⁻ , %		Соотношение продуктов алкилирования, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	C—	N—
IV	—	VIII + VIIIa (0,63; 0,39)	96,1	—	3,21	3,67	26,15	26,67	10,5	89,5
	эфир	VIIIa (0,61)	80,0	107—108	—	—	—	—	—	100
V	—	IX + IXa (0,59; 0,45)	89,5	—	4,65	4,02	23,04	22,98	8,8	91,2
	эфир	IXa (0,65)	84,0	132—133	—	—	—	—	—	100
VI	—	X + Xa (0,65; 0,55)	83,1	—	4,75	4,89	27,23	27,97	47,4	52,6
	эфир	X + Xa (0,65; 0,43)	72,1	—	—	—	—	—	21,2	78,8
VII	—	XI + XIa (0,66; 0,48)	90,2	—	4,96	5,15	29,68	29,41	66,4	33,6
	эфир	XI + XIa (0,56; 0,43)	87,8	—	—	—	—	—	48,29	51,71

Результаты взаимодействия енаминов IV, V, VII с бромистым кротилом при комнатной температуре

Енамины	Растворитель	Продукты алкилирования (R ₁)	Общий выход, %	N, %		Br—, %		Соотношение продуктов алкилирования, %		ИК спектр, ν , см ⁻¹
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	C—	N—	
IV	—	XIV + XIVa (0,66; 0,25)	96,6	4,12	4,46	25,84	25,48	7,4	92,6	3085, 1675, 1637, 1582, 980, 945, 920
	эфир	XIVa (0,70)	90,0	—	—	—	—	—	100	3083, 1670, 1640, 1580, 985, 950, 920
	ацетонитрил*	XIV + XIVa (0,60; 0,25)	96,7	—	—	—	—	7,5	92,5	—
	вода	XIV + XIVa (0,58; 0,21)	87,4	—	—	—	—	6,8	93,2	—
V	—	XVa (0,72)	94,7	3,20	3,87	22,45	22,09	—	100	3070, 3030, 1670, 1635, 1598, 1580, 980, 920, 770, 710
	эфир	XVa (0,72)	89,2	—	—	—	—	—	100	3090, 3030, 1665, 1643, 1590, 1580, 980, 920, 770, 710
VII	—	XVI + XVIa (0,76; 0,28)	92,7	4,64	4,89	27,55	27,97	39,1	60,9	3080, 3020, 1670, 1640, 1585, 980, 940, 920
	эфир	XVI + XVIa (0,70; 0,23)	88,8	—	—	—	—	16,8	81,4	—

* При нагревании в течение 10 ч на кипящей водяной бане.

Альдегиды, охарактеризованные в виде 2,4-динитрофенилгидразона

№	RCHCH=CHR ¹ OCHCHCR ² R ³ CH=CH ₂				Т. пл. 2,4-ДНФГ, °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν , см^{-1}
	R	R ¹	R ²	R ³		C	H	N	C	H	N	
XII	H	H	H	H	93	55,46	5,83	18,65	55,26	5,26	18,42	3300, 3080, 1635, 1580, 1530, 1510, 1500, 990, 980, 830, 770, 710
XIII	H	H	H	CH ₃	90—91	57,30	5,35	17,60	56,60	5,66	17,61	3280, 3080, 1640, 1580, 1525, 1500, 995, 920, 835, 780, 720
XVII	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	86	58,25	6,30	15,95	58,96	6,36	16,18	3300, 3090, 1665, 1640, 1585, 1520, 985, 940, 920, 830
XVIII	H	CH ₃	H	H	82	55,98	5,10	17,30	56,60	5,66	17,61	3300, 3080, 1670, 1640, 1580, 1530, 990, 920, 830
XIX	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	105—106	58,10	6,00	16,52	58,96	6,36	16,18	3320, 3110, 3090, 1630, 1590, 1540, 1520, 990, 940, 840
XX	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	144—145	63,50	5,90	14,80	63,96	5,58	14,21	3300, 1635, 1580, 1520, 990, 930, 830, 770, 710
XXI	CH ₃	H	H	H	98	56,95	5,20	17,10	56,60	5,66	17,61	3300, 3110, 3090, 1630, 1590, 1540, 1520, 990, 940, 840
XXII*	H	H	H	C ₆ H ₅	132—133	63,80	5,24	15,14	63,16	5,27	14,74	3300, 1640, 1580, 1520, 990, 930, 830, 770, 710
XXIII*	H	H	CH ₃	CH ₃	107—108	57,52	6,12	16,55	57,83	6,02	16,87	3300, 3090, 1645, 1580, 1525, 1510, 987, 925, 830

* Получен при алкилировании енаминов IV и V бромистым аллилом.

Взаимодействие енаминов I—V с иодистым метилом. Раствор 0,01 моля енамина [4, 5], 0,012 моля иодистого метила в 10 мл абс. эфира оставляли при комнатной температуре. Через 4—5 ч осевшую соль отделяли фильтрованием, промывали абс. эфиром и сушили в вакууме. Проба на карбонил отрицательна. Выходы и физико-химические константы полученных иодметилатов приведены в табл. 1.

Взаимодействие енаминов IV—VII с бромистыми аллилом и кроилом. Раствор 0,01 моля енамина и 0,01 моля бромидов в 10 мл растворителя (или в отсутствие растворителя) оставляли при комнатной температуре на 3—6 дней. Фильтрованием отделяли осевшую соль, тщательно промывали абс. эфиром и сушили в вакууме. Затем полученную соль растворяли в воде и количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона определяли выход продукта С-алкилирования. Затем водный раствор соли нагревали на кипящей водяной бане в течение 5 ч, многократно экстрагировали эфиром. Увеличения количества альдегида не наблюдалось. К водному слою добавляли двукратное количество гидроксида калия и оставляли при комнатной температуре на 15—16 ч. Выделения альдегида не наблюдали. Затем водно-щелочной раствор нагревали на кипящей водяной бане в течение 4—5 ч. Реакционную смесь экстрагировали эфиром. Из экстракта количественно осаждали 2,4-динитрофенилгидразон соответствующего карбонильного соединения, полученного из продукта N-алкилирования. Результаты приведены в табл. 2—4.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՍՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCVII. ՄՈՆՍԵՎԱԿԱՎԱԾ ՔԱՑԱԿԱԴԵԻՄԻՆՆԵՐԻ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԻԼ- ԵՎ ԱԼԻԼՈՒԳԵՆԻՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՑ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ժ. ՓՈՇՈՏՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մոնոտեղակաված քացախալոզեհիդրների և մեթիլլոզիդի փոխազդեցության արդյունքում բարձր ելքերով առաջանում են N-ալկիլացման արգասիքներ: Ալիլ- և կրոտիլբրոմիդների դեպքում կախված ենամինի տեղակալչի բնույթից և ռեակցիայի պայմաններից ստացվում է կամ N-ալկիլացման արգասիք, կամ C- և N-ալկիլացման արգասիքների խառնուրդ:

Հաստատված է, որ N-ալկիլացման արգասիքները ջրա-հիմնային լուծույթում կայուն են սենյակային ջերմաստիճանում, իսկ ջրային լուծույթներում՝ ջրային բաղնիքի վրա երկարատև տաքացման պայմաններում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCVII. THE INTERACTION OF ENAMINES OF MONOSUBSTITUTED ACETALDEHYDES WITH METHYL AND ETHYL HALIDES

J. V. GRIGORIAN, A. Zh. GUEVORGIAN, A. Zh. POSHOTIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that on interaction of enamines of monosubstituted acetaldehydes with methyl iodide products of N-alkylation has

been obtained in high yields, in the case of allyl and crotyl bromides isolated or product N-alkylation, or a mixture of products N- and C-alkylation depending upon the nature of substituents of enamines and reaction conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Opitz G.* — *Lieb. Ann.*, 1961. Bd., 650. s. 122.
2. *Opitz G., Mildenberger H.* — *Lieb. Ann.*, 1961. Bd. 649, s. 26.
3. *Opitz G., Hellman H., Mildenberger H., Sukh H.* — *Lieb. Ann.*, 1961, Bd. 649, S. 36.
4. Авт. свид. 602496, 1976, СССР/Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Чобанян П. С. — Бюлл. изобр., 1978, № 14.
5. *Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Чобанян П. С.* — *Арм. хим. ж.*, 1977, т. 30, № 12, с. 987.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 317—322 (1986 г.)

УДК 547.379.461+66.095.25

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXVII. СИНТЕЗ АМИДОВ С N-(2-ОКСИЭТИЛЬНОЙ) ГРУППОЙ

Г. О. ТОРОСЯН, С. А. ГРИГОР, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1985

Изучено алкилирование N-(2-оксиэтил)амидов фенилуксусной, ацетоуксусной и малоновой кислот хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном. Показано, что в зависимости от природы исходного амида имеет место N- или C-алкилирование; O-алкилирования не наблюдается.

Библ. ссылок 6.

В продолжение работ по алкилированию амидов карбоновых кислот [1—3] изучены амиды, содержащие N-(2-оксиэтильную) группу.

Ранее было показано, что амид фенилуксусной кислоты в двухфазной каталитической системе (ДФКС) «твердая фаза—жидкость» алкилируется исключительно по атому азота [1]. В настоящем сообщении изучено взаимодействие N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты с хлористым бензилом в тех же условиях. В указанном амиде имеются три теоретически возможных центра алкилирования—атомы азота, углерода и кислорода.

Результаты исследований показали, что имеет место исключительное азоталкилирование с образованием N-(2-оксиэтил)-N-бензил-амида фенилуксусной кислоты с выходом 87%. Аналогичные результаты получены и в суперосновной среде (ДМСО с порошком обезвоженно-го едкого кали).

