

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. *Optiz G.* — *Lieb. Ann.*, 1961. Bd., 650. s. 122.
2. *Optiz G., Mildenerger H.* — *Lieb. Ann.*, 1961. Bd. 649, s. 26.
3. *Optiz G., Hellman H., Mildenerger 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

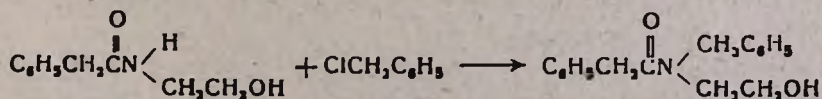
Изучено алкилирование N-(2-оксиэтил)амидов фенилуксусной, ацетуксусной и малоновой кислот хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном. Показано, что в зависимости от природы исходного амида имеет место N- или C-алкилирование; O-алкилирования не наблюдается.

Библ. ссылок 6.

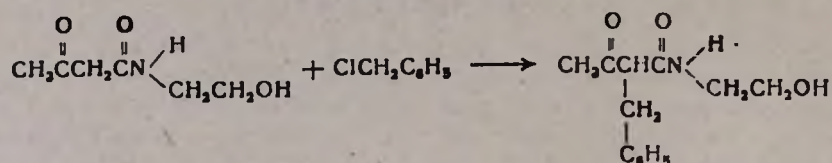
В продолжение работ по алкилированию амидов карбоновых кислот [1—3] изучены амиды, содержащие N-(2-оксиэтильную) группу.

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.

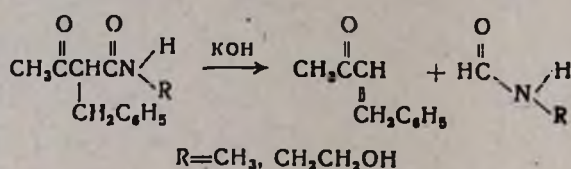
Результаты исследований показали, что имеет место исключительное азоталкилирование с образованием N-(2-оксиэтил)-N-бензил-амида фенилуксусной кислоты с выходом 87%. Аналогичные результаты получены и в суперосновной среде (ДМСО с порошком обезвоженного едкого кали).



Моноалкилами́ды ацетоуксусной кислоты в отличие от амидов фенилуксусной вДФКС подвергаются С-алкилированию [2]. Аналогичный результат был получен и при бензилировании N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты, приведшем к N-(2-оксиэтил)амиду α-бензилацетоуксусной кислоты с выходом 69%.



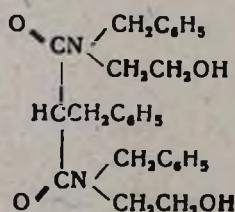
Строение полученного продукта, помимо физико-химических методов, подтверждено и химическим способом. С этой целью изучено его взаимодействие с порошкообразной щелочью. Ранее было показано, что N,N-диалкилами́ды ацетоуксусной кислоты в щелочной среде подвергаются кислотному расщеплению с образованием N,N-диалкиламидов карбоновых кислот и уксусной кислоты [4]. В отличие от этого в случае полученного моноамида был выделен бензилиденацетон.



Тот же кетон получен и при щелочном гидролизе N-метиламида α-бензилацетоуксусной кислоты.

Бензилирование N,N-ди(2-оксиэтил)диамида малоновой кислоты осуществлено в суперосновной среде (ДМСО+KOH), т. к. исходное вещество практически не растворимо в других органических растворителях. При проведении реакции с эквимольным количеством хлористого бензила была получена трудноразделимая смесь амидов, состоящая, по данным ПМР, ИК и масс-спектров, из исходного амида и продуктов его С-монобензилирования и С,N-дибензилирования.

Взаимодействие указанного амида с 3-кратным количеством хлористого бензила привело к N,N-ди(2-оксиэтил)дибензиламиду бензилмалоновой кислоты с выходом 60%.



Строение полученных амидов установлено на основании данных ИК, ПМР и масс-спектров.

Необходимо отметить, что такие амиды являются структурными аналогами веществ, обладающих свойствами мышечных релаксантов.

Полученные соединения исследованы в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Оказалось, что как исходные амиды, так и продукты их бензилирования обладают слабо выраженными ингибирующими свойствами. Значительное увеличение ингибирующей активности наблюдается при введении в состав амида малоновой кислоты 3-хлор-2-бутенильной группы.

Экспериментальная часть

Масс-спектры соединений сняты на приборе МХ-1320 при температуре понижающей камеры 60° и ионизирующей энергии 65 эВ. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде суспензии в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R 12B», рабочая частота 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ТСХ осуществлена на пластинках «Siluioi UV-254» в системе растворителей бутанол:этанол:уксусная кислота:вода, 10:7:3:1, проявление—парамидола.

Синтез N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты. Смесь 15,4 г (0,1 моля) хлорангидрида фенилуксусной кислоты и 12,2 г (0,2 моля) этаноламина, растворенного в 50 мл хлороформа, интенсивно перемешивали 2 ч при охлаждении реакционной смеси водой. Затем к реакционной смеси добавляли воду, хлороформный слой отделили и высушили над $MgSO_4$. После отгонки растворителя перегонкой получено 10,15 г (57%) N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты, т. пл. 36—37°, R_f 0,62. Найдено %: С 67,45; Н 7,34; N 7,53. $C_{16}H_{13}NO_2$. Вычислено %: С 67,04; Н 7,26; N 7,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500, 1580, 1600, 3030, 3070 (C_6H_5), 1660 (CON), 3300 (NH), 3400—3500 (OH).

Бензилирование N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты. а) В условиях межфазного катализа. Смесь 9 г (0,05 моля) N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты, 7,62 г (0,06 моля) хлористого бензила, 5,6 г (0,1 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали в 30 мл сухого бензола и 1,6 г (0,005 моля) бромистого тетрабутиламмония перемешивали при 80—85° 2 ч. Реакционную смесь охладили и добавили 50 мл хлороформа, хлороформный раствор промыли 10 мл воды. Органический слой высушили над $MgSO_4$. После удаления хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получено 11,57 г (87%) N-(2-оксиэтил)-N-бензиламида фенилуксусной кислоты, т. кип. 156—158°/7 мм. R_f 0,68, M^+ 269. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500, 1590, 3030, 3060, 3090 (C_6H_5), 1650 ($CON<$), 3400, 3560 (OH). Спектр ПМР, δ , м. δ : 3,1—3,5 м (6H CH_2CH_2OH , CH_2CO), 4,11с (2H $CH_2C_6H_5$), 7,15м (10H HC_6H_5).

б) В суперосновной среде. Смесь 9 г (0,05 моля) N-(2-оксиэтил)амида фенилуксусной кислоты, 7,6 г (0,06 моля) хлористого бензила, 5,6 г (0,1 моля) обезвоженного едкого кали в 50 мл ДМСО при 85° перемешивали 2 ч. Затем реакционную смесь промыли 2 н соляной кислотой, добавили 100 мл хлороформа, хлороформный слой отделили, промыли 20 мл воды, органический слой выделили и высушили над сульфатом магния. Получено 13 г (97%) N-(2-оксиэтил)-N-бензиламида фенилуксусной кислоты, т. кип. 157—159°/7 мм, R_f 0,68.

Синтез N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты. Синтез осуществлен аналогично синтезу моноамидов ацетоуксусной кислоты из 13 г (0,1 моля) ацетоуксусного эфира, растворенного в 150 мл метанола, содержащего 1,2 г метилата натрия, и 6,1 г (0,1 моля) моноэтаноламина. После 96-часового стояния при 20° выделено 2,3 г (23%) N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты, т. пл. 104—106°, R_f 0,64. Найдено %: С 49,76; Н 7,68; N 9,77. $C_6H_{11}NO_3$. Вычислено %: С 49,65; Н 7,58; N 9,65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 ($CON<$), 3400—3500 (ОН), 1730 (СО).

Бензилирование N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты. Смесь 10 г (0,077 моля) N-(2-оксиэтил)амида ацетоуксусной кислоты, 9 г (0,071 моля) хлористого бензила, 8 г (0,144 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали в 100 мл сухого бензола и 2,3 г (0,0071 моля) бромистого тетрабутиламмония перемешивали при 80—85° 2 ч. Реакционную смесь охладили, добавили 50 мл хлороформа, хлороформный раствор промыли 100 мл воды. Органический слой отделили и высушили над $MgSO_4$. После удаления хлороформа остаток перегнали под вакуумом. Получено 11,3 г (69%) N-(2-оксиэтил)амида α -бензилацетоуксусной кислоты, т. кип. 166—168°/15 мм. Найдено %: С 66,47; Н 7,31; N 6,01. $C_{13}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 66,38; Н 7,23; N 5,95. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 690, 730, 1490, 1590, 3030 (C_6H_5), 1710 (СО), 3400—3500 (ОН, NH).

Щелочное расщепление N-(2-оксиэтил)амида α -бензилацетоуксусной кислоты. Смесь 4,7 г (0,02 моля) N-(2-оксиэтил)амида α -бензилацетоуксусной кислоты, 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в 20 мл толуола перемешивали при 80—85° 3 ч. Реакционную смесь охладили, добавили 50 мл эфира, эфирный раствор промыли 10 мл воды. Органический слой отделили и высушили над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток перегнали под вакуумом. Получено 2 г (68%) бензильденацетона, т. кип. 122—124°/8 мм [5]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 760, 1575, 1595, 3070 (C_6H_5 сопряженная с винильной группой), 1675 (СО). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,95 с (3Н, CH_3), 6,78 д ($=CHCO$), 7,14 (C_6H_5), 8,0 ($CH=CHO$). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205—207°.

Щелочное расщепление N-метиламида α -бензилацетоуксусной кислоты [2]. Аналогично предыдущему из 4,1 г (0,02 моля) N-метиламида α -бензилацетоуксусной кислоты, 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в 20 мл толуола получено 0,7 г (59%) N-метилформамида, т. кип. 60—62°/17 мм [6]).

Получено также 1,05 г (71%) бензильденацетона, т. кип. 129—130°/10 мм. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 205—207°. Найдено %: N 17,54. $C_{16}H_{14}NO_4$. Вычислено %: N 17,18.

Синтез N,N-ди(2-оксиэтил)диамида малоновой кислоты. Из 16,01 г (0,1 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты и 12,2 г (0,2 моля) моноэтаноламина, растворенного в 150 мл метанола, содержащего 1,2 г метилата натрия, после 96-часового стояния выделено 10,73 г (56%) N,N-ди(2-оксиэтил)диамида малоновой кислоты, т. пл. 62—64°, R_f 0,47.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{CON} \angle$), 3200—3400 (NH, OH). Найдено %: C 44,12; H 7,23, N 14, 59; $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено %: C 44,21; H 7,36; N 14,73.

Алкилирование N,N-ди(2-оксиэтил)диамида малоновой кислоты.

а) *хлористым бензилом*. Смесь 9,5 г (0,05 моля) N,N-ди(2-оксиэтил)-диамида малоновой кислоты, 19,0 г (0,15 моля) хлористого бензила, 8,0 г (0,14 моля) обезвоженного порошкообразного едкого кали и 50 мл ДМСО нагревали 2 ч при 80—85°. Затем реакционную смесь промыли 50 мл 2 н соляной кислоты и 25 мл воды, отфильтровали, высушили в эксикаторе над P_2O_5 . Получено 13,80 г (60%) N,N'-ди(2-оксиэтил)дибензиламида бензилмалоновой кислоты, т. пл. 115—118°, R_f 0,64. ИК спектр, ν , см^{-1} : 700, 770, 1490, 1580, 1600, 3040, 3090 (C_6H_5), 1650 ($\text{CON} \angle$), 3400—3500 (OH). M^+ 460.

б) *1,3-дихлор-2-бутеном*. Смесь 9,5 г (0,05 моля) N,N-ди(2-оксиэтил)-диамида малоновой кислоты, 19,0 г (0,15 моля) 1,3-дихлор-2-бутена, 8,0 г (0,14 моля) обезвоженного едкого кали и 50 мл ДМСО нагревали 2 ч при 80—85°. После окончания реакции добавили 10 мл воды и экстрагировали хлороформом. Органический слой высушили над MgSO_4 . После удаления хлороформа остаток растворяли в сухом этаноле, отфильтровали. После удаления этанола получено 13,18 г (58%) N,N-ди(2-оксиэтил)ди-(3-хлор-2-бутенил)диамида 3-хлор-2-бутенилмалоновой кислоты, т. пл. 100—104°, R_f 0,61. Найдено %: C 50,15; H 6,49; N 6,21. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_3$. Вычислено %: C 50,05; H 6,37; N 6,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640, 1650 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{CON} \angle$), 3400 (OH).

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԼԿԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XXVII. N-(2-ՕՔՍԻԷԹԻԼԱՅԻՆ) ԿՄՐՈՎ ԱՄՈՆԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Հ. ԳՐԻԳՈՐ, Կ. Մ. ԹԱՄԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-(2-օքսիէթիլային) խումբ պարունակող որոշ կարբոնաթթւաների ամիդների ալկիլացումը բենզիլքլորիդով և 1,3-դիքլոր-2-բուտենով երկֆազ կատալիտիկ պինդ ֆազ-հեղուկ համակարգում և գերհիմնային միջավայրում: Ցույց է տրված, որ կախված էլային ամիդի բնույթից տեղի ունի N-կամ C-ալկիլացում, իսկ O-ալկիլացում չի նկատվում:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XXVII. SYNTHESIS OF AMIDES WITH N-(2-OXIETHYL)GROUPS

G. H. TOROSSIAN, S. H. GRIGOR, K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

It has been investigated the alkylation of amides with N-(2-oxiethyl)groups in two phase catalytic solid-liquid and superbasic systems.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Григор С. А., Гехчян Г. Г., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 740.

2. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 187.
3. Торосян Г. О., Григор С. А., Акопян А. А., Тагмазян К. Ц., Григорян Р. Т., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 12, с. 744.
4. Торосян Г. О., Гекчян Г. Г., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 8, с. 1628.
5. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 415.
6. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. 2, с. 709.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 322—325 (1986 г.)

УДК 542.952.1+547.333

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АМИНОВ АЛЛИЛОВОГО ТИПА ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНА

К. С. БАДАЛЯН, Г. Б. БАГДАСАРЯН, Е. А. САРКИСОВА и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

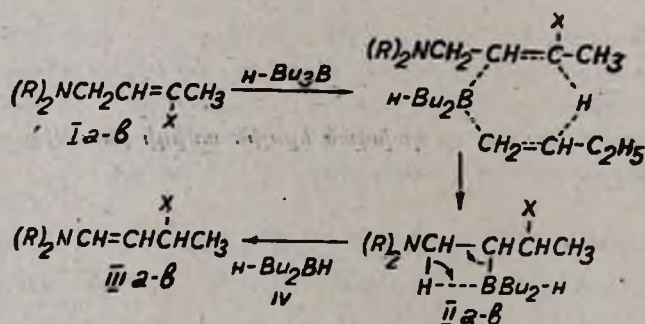
Поступило 19 III 1986

Установлено, что амины аллилового типа при взаимодействии с тетра-*n*-бутилдибораном изомеризуются в соответствующие енамины. Реакция может быть осуществлена и в присутствии каталитических количеств тетра-*n*-бутилдиборана.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами было установлено, что третичные амины, содержащие γ -замещенную β , γ -непредельную группу, при нагревании как с эквивалентным, так и с каталитическими количествами три-*n*-бутилборана при 150° превращаются в соответствующие енамины с хорошими выходами [1, 2].

Одна из альтернативных схем, предложенных для описанной реакции, включала промежуточное образование ди-*n*-бутилборана, ведущего дальнейшую изомеризацию через последовательные стадии гидроборирования-дегидроборирования [2].



а. $R=X=CH_3$; б. $R=C_2H_5$, $X=CH_3$; в. $R=CH_3$, $X=H$.

Поскольку реакция переалкилирования имеет место лишь при 160° и выше [3], а гидроборирования—даже при минусовых температурах [4], представлялось возможным осуществить изомеризацию аминов аллилового типа в енамины с применением тетра-*n*-бутилдиборана в более мягких условиях по сравнению с три-*n*-бутилбораном.