

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.233.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
1-АРИЛ(ФУРФУРИЛ)-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНОВ

Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, М. А. БАБАЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

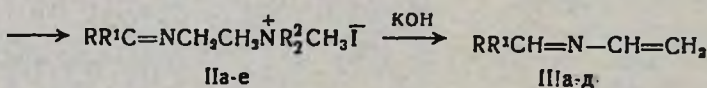
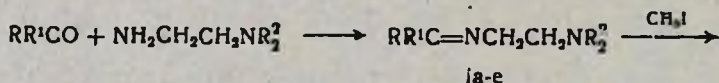
Армянский институт прикладной химии, Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 II 1992

Щелочным расщеплением N,N,N-триалкил-4-арил(фурфурил)-3-азабутен-3-иламмониййодидов осуществлен синтез 1-арил(фурфурил)-2-азабутадиенов-1,3. Установлено, что присоединение спиртов к азадиенам происходит по C=C связи. Ход взаимодействия с аминами в сильной степени зависит от природы нуклеофила.

Библ. ссылок 2.

В предыдущих исследованиях были описаны синтез и взаимодействие с некоторыми нуклеофилами 1-фенил-2-аза- и 1-(*п*-метоксифенил)-2-азабутадиенов-1,3 (IIIa, б), полученных щелочным расщеплением диэтилметиламмониевых солей, содержащих соответствующую 4-арил-3-азабутен-3-ильную группу [1]. В настоящей работе осуществлен синтез триметил-[4-арил(фурфурил)-3-азабутен-3-ил]аммониййодидов (IIa-в): синтезированы вышеупомянутые азадиены из триметиленовых аналогов названных солей, а также впервые получены 1-фурфурил-(IIIв), 1-*п*(нитрофенил)-2-азабутадиены-1,3 (IIIг), 2-фенил-3-азабутадиен-2,4 (IIIд) и изучены некоторые их превращения. Нужные в синтезе солей 1-диалкиламино-4-арил(фурфурил)-3-азабутены-3 (Ia-е) получены, в свою очередь, взаимодействием N,N-диалкилэтилендиаминов с соответствующими карбонильными соединениями.

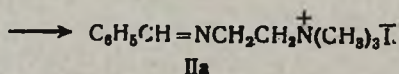
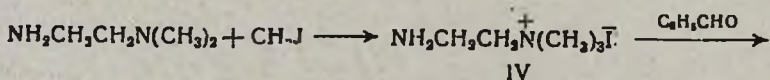


1—IIa. R=C₆H₅. R¹=H; 1—IIIб. R=*п*-CH₃O—C₆H₄, R¹=H;

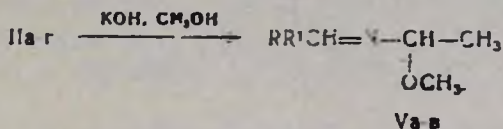
1—IIIв, е. R= , R²=H; 1—IIIг. R=*п*-NO₂C₆H₄, R¹=H;

1—IIIд. R=C₆H₅. R¹=CH₃; 1, IIa, б, в. R²=CH₃; 1, IIг, д, е. R²=C₂H₅.

Для получения соли IIa использован также второй путь:



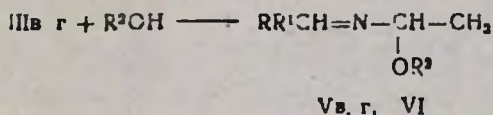
Исследования показали, что аммониевые соли IIa-e легко подвергаются щелочному расщеплению в полярных растворителях (ацетонитрил, метиленхлорид, тетрагидрофуран) уже при комнатной температуре с образованием азиатиенов. Расщепление тех же солей в метаноле привело к образованию соответствующих 1-арил-2-аза-3-метоксибутиенов-1.



Va. R=C₆H₅. R'=H; Vб R=п-CH₃O-C₆H₄. R'=H; Vв. R=. R'=H.

Ранее нами было установлено, что присоединение спиртов к азиатиенам IIIa и IIIб приводит к образованию тех же продуктов, которые получаются при щелочном расщеплении в спиртах диэтилметиламмониевых солей с соответствующей 4-арил-3-азабутен-2-ильной группой, т. е. к 2-алкокси-3-азабутенам-3 [1].

Аналогичная картина наблюдается при переходе к азиатиенам IIIв-г. Легкость присоединения спирта зависит от строения последнего. Так, если метиловый спирт успешно реагирует с 1-фурфурил-2-аза-1,3-бутадиеном при кипячении, то в случае этилового спирта для получения сравнительно высоких выходов (48%) требуется наличие каталитического количества поташа. В его отсутствие, по данным ПМР, реакция протекает на 60—65%.



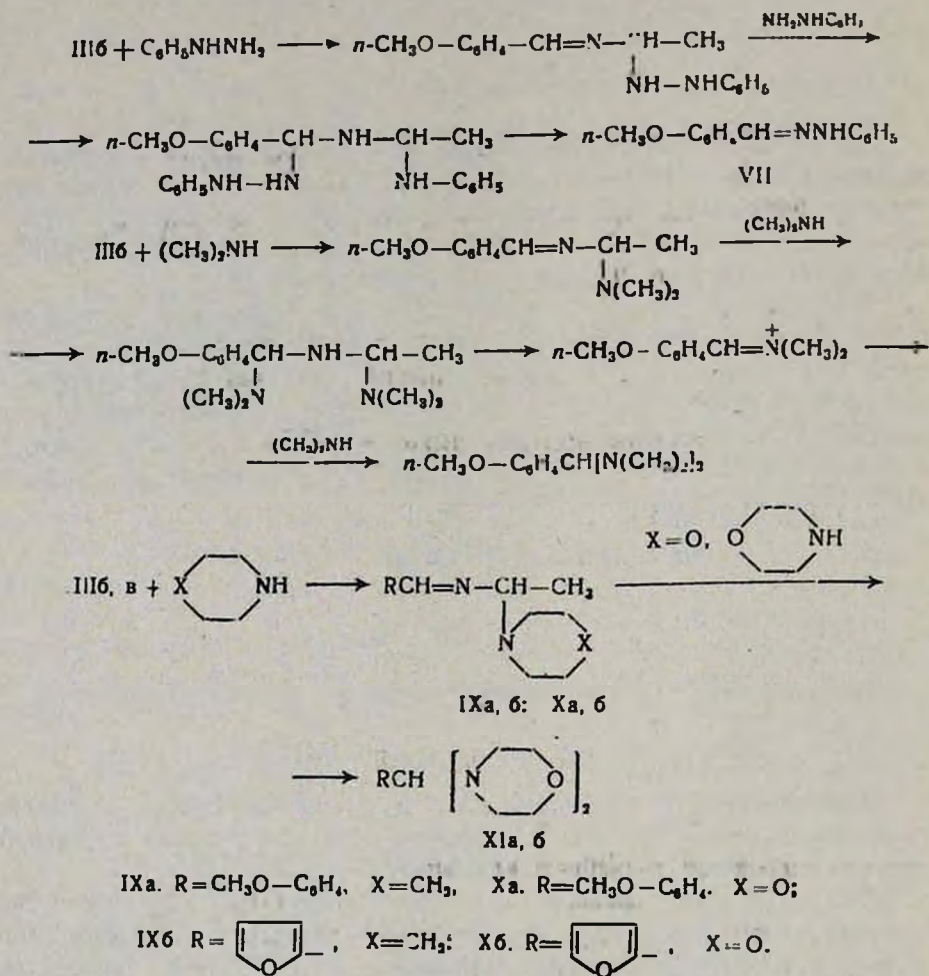
Vв. R=. R'=H. R²=CH₃; Vг. R=. R'=H. R²=C₂H₅;

VI. R=п-NO₂-C₆H₄. R'=H. R²=CH₃.

Исследовано также взаимодействие азиатиенов IIIб, в с азотсодержащими нуклеофилами. Установлено, что ход реакций в сильной степени зависит от строения нуклеофила.

Так, 1-(п-метоксифенил)-2-аза-1,3-бутадиен (IIIб) образует с фенилгидразином фенилгидразон анисового альдегида, с диметиламином—п-метоксибензильденбисдиметиламин с 86 и 50% выходами, соответственно. В результате же взаимодействия того же соединения, а также 1-фурфурил-2-аза-1,3-бутадиена (IIIг) с эквимольным количеством пиперидина и морфолина были выделены продукты присоединения по винильной группе с атомом азота в положении 3 и метильной группой. Строение этих соединений установлено с помощью данных ПМР. При использовании в этих условиях избыточного количества морфолина были получены соответственно п-метоксибензильден- и фурфурильденморфолины.

Для объяснения полученных данных возможны несколько альтернативных объяснений. Из них в настоящее время на основании данных, полученных в реакциях с морфолином, и не допуская резкого различия в механизме реагирования разных аминов, мы отдаем предпочтение включающему в себя первоначальную атаку амина по метиновому атому винильной группы с образованием продукта присоединения с метильной группой. После этого при наличии избытка амина атакуется углеродный атом с разрывом C—N связи.



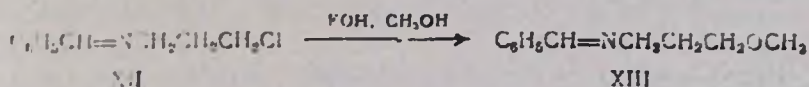
Следует отметить, что продукты присоединения по винильной группе неустойчивы и осмоляются при перегонке, поэтому они были охарактеризованы ПМР в сыром виде.

1-Фенил-2-азабутадиен-1,3 был получен нами ранее также дегидрохлорированием 1-хлор-4-фенил-3-азабутена-3 в тетрагидрофуране. Проведение той же реакции в спирте привело к продукту присоединения по винильной группе азида [1].

В продолжение исследований по щелочному расщеплению четвертичных аммониевых солей с 4-арил-3-азабутен-3-ильной группой и дегидрохлорированию сходно построенных галогенидов интересно

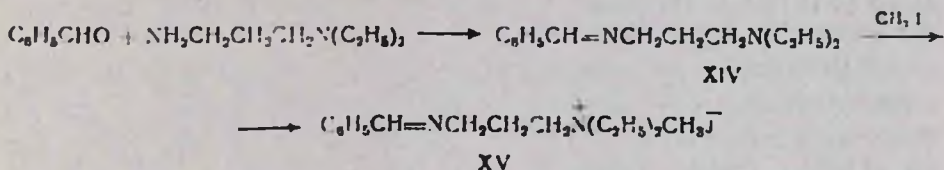
было изучить поведение по отношению к щелочи их аналогов, в которых уходящая группа удалена от двойной связи на одну метиленовую группу.

Оказалось, что 1-хлор-5-фенил-4-азапентен-4 (XII), полученный взаимодействием бензальдегида с хлорпропиламинном, не взаимодействует со щелочью в условиях реагирования 1-хлор-4-фенил-3-азабутена-3 и без изменений возвращается обратно. При проведении же реакции в метаноле образуется продукт нуклеофильного замещения.

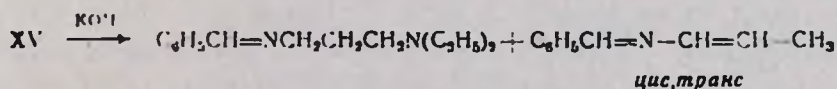


Инертность соединения XII в реакции дегидрохлорирования объясняется, без сомнения, понижением протонной подвижности β-водородного атома из-за удаления активирующей иминной группировки.

Присутствие дополнительной метиленовой группы влияет определенным образом и на ход щелочного расщепления соответствующей четвертичной аммониевой соли, синтез которой осуществлен по схеме:



В отличие от диэтилметил(4-фенил-3-азабутен-3-ил)аммонийиодида, почти количественно образующего азадиен при взаимодействии со щелочью, соединение XV подвергается в этих условиях двум конкурентным реакциям нуклеофильного замещения и 1,2-отщепления с образованием 1-диэтиламино-5-фенил-4-азапентена-4 и *цис*- и *транс*-изомеров 1-фенил-4-метил-2-азабутадиена-1,3 в соотношении 46 : 29 : 24 (ПМР).



Судя по выделенным продуктам, первоначальный продукт 1,2-отщепления в условиях реакции подвергается прототропной изомеризации.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе „Perkin-Elmer“ и „Tesa-Bs-467“ (60 МГц) в CCl₄, внутренний стандарт ГМДС.

N,N-Диметил-4-фенил-3-азабутен-3-иламин (Ia). Из 26,5 г бензальдегида и 22 г *N,N*-диметилэтилендиамина в 50 мл бензола получили 32,5 г (75,7%) соединения Ia, т. кип. 96°/1 мм; n_D^{20} 1,5335. Спектр ПМР, δ, м. д.: 8,05 уш. с (—CH=N); 7,08—7,8 м (C₆H₅);

3,53 т ($=N-CH_2-$); 2,41 т (CH_2-N); 2,07 с [$N(CH_3)_2$]. Найдено, %: С 75,08; Н 9,16; N 15,98. $C_{11}H_{16}N_2$. Вычислено, %: С 75,00; Н 9,09; N 15,90.

N,N-Диметил-4-(*p*-метоксифенил)-3-азабутен-3-иламин (Iб). Из 34 г *p*-метоксibenзальдегида и 22 г *N,N*-диметилэтилендиамина в 50 мл бензола получено 47 г (91%) соединения Iб, т. кип. $151^\circ/2$ —3 мм; n_D^{25} 1,5476. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,01 уш. с. ($-CH=N$);

6,73 м (а); 7,53 м (б) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4- \right)$: 3,58 с (CH_3O); 3,5 т ($N-$

CH_2-CH_2-N); 2,4 т ($-CH_2-CH_2-N$); 2,08 с [$N(CH_3)_2$]. Найдено, %: С 69,54; Н 8,84; N 13,29. $C_{12}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: С 69,90; Н 8,73; N 13,59.

N,N-Диметил-4-фурфурил-3-азабутен-3-иламин (Iв). Из 28,8 г фурфуrolа и 26,4 г *N,N*-диметилэтилендиамина в 70 мл бензола получено 47 г (95%) соединения Iв, т. кип. $81-83^\circ/2$ мм; n_D^{25} 1,5002. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,0 уш. с. ($-CH=N$); 7,43 к (а); 6,33 к (б);

6,7 к (с) $\left[CH, \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \right]$; 3,5 т ($=N-CH_2-$); 2,4 т (CH_2-CH_2-N), 2,08 с [$N(CH_3)_2$]. Найдено, %: С 65,20; Н 8,51; N 16,94. $C_9H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 65,06; Н 8,43; N 16,86.

N,N-Диэтил-4-(*p*-нитрофенил)-3-азабутен-3-иламин (Iг). Из 30,2 г *p*-нитробензальдегида и 23,2 г *N,N*-диэтилэтилендиамина в 100 мл бензола получено 27 г (54%) соединения Iг, т. кип. $175^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5311. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,36 с ($CH=N$); 7,89 д, 8,29 д (C_6H_4); 3,67 т ($=N-CH_2$), 2,67 т (CH_2-), 2,49 кв (CH_2-CH_3); 0,89 т (CH_3). Найдено, %: С 62,70; Н 7,68; N 16,95. $C_{13}H_{19}N_3O_2$. Вычислено, %: С 62,65; Н 7,63; N 16,86.

N,N-Диэтил-4-фурфурил-3-азабутен-3-иламин (Iе). Из 19,2 г фурфуrolа и 23,2 г *N,N*-диэтилэтилендиамина в 30 мл бензола получено 35,5 г (91%) соединения Iе, т. кип. $106^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5100. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,0 т ($-CH=N$); 7,43 к (а); 6,3 к (б); 6,7 к (с)

$\left[CH, \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \right]$; 3,48 т ($-N-CH_2-CH_2-$); 2,57 т (CH_2-CH_2-N); 2,4 кв ($N-CH_2-CH_3$); 0,87 т ($N-CH_2-CH_3$). Найдено, %: С 63,23; Н 9,39; N 14,60. $C_{11}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: С 68,04; Н 9,27; N 14,43.

N,N-Диэтил-4-фенил-4-метил-3-азабутен-3-иламин (Iд). Из 40 г ацетофенона и 38,2 г *N,N*-диэтилэтилендиамина в 50 мл бензола получено 36,4 г (51%) соединения Iд, т. кип. $132^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5210. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,08—7,86 м (C_6H_5); 3,45 т ($=N-CH_2$); 2,7 т (CH_2-N); 2,1 с ($CH_3-C=N$); 2,51 к ($N-CH_2$); 0,95 т ($N-CH_2-CH_3$). Найдено, %: С 77,31; Н 9,93; N 12,57. $C_{14}H_{22}N_2$. Вычислено, %: С 77,06; Н 10,09; N 12,84.

N,N,N-Триметил-4-фенил-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIа). а) Из 9 г соединения Ia и 14,2 г йодистого метила в 50 мл абс. эфира получено 15,9 г (выход количественный) соединения IIа в виде бе-

лых кристаллов, т. пл. 195°. Найдено, %: J 39,23; N 8,66. $C_{12}H_{19}JN_2$. Вычислено, %: J 39,93; N 8,80. б) Из 8 г соединения IV и 3,6 г бензальдегида в 25 мл бензола нагреванием в течение 0,5 ч и отделением воды при помощи насадки Дина-Старка получили 10,8 г (97%) соединения IIa, т. пл. 194°.

N,N,N-Триметил-4-(п-метоксифенил)-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIб). Из 10,3 г соединения Ib и 14,2 г йодистого метила в 50 мл абс. эфира получили 16,9 г (97%) белых кристаллов соединения IIб, т. пл. 195°. Найдено, %: J 36,90; N 8,21. $C_{13}H_{21}JN_2O$. Вычислено, %: J 36,49; N 8,04.

N,N,N-Триметил-4-фурфурил-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIв). Из 16,6 г соединения Iv и 24 г йодистого метила получено 27 г (87%) соединения IIв, т. пл. 165°. Найдено, %: J 41,54; N 9,18. $C_{10}H_{17}JN_2O$. Вычислено, %: J 41,23; N 9,09.

N,N,N-Диэтилметил-4-(п-нитрофенил)-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIг). Из 6,2 г соединения Ig и 7,1 г йодистого метила в 40 мл гексана получено 7,8 г (80%) красных кристаллов соединения IIг, т. пл. 113°. Найдено, %: J 32,21; N 10,12. $C_{14}H_{22}JN_3O_2$. Вычислено, %: J 32,48; N 10,74.

N,N,N-Диэтилметил-4-фурфурил-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIе). Из 10 г соединения Ie и 11 г йодистого метила в 30 мл абс. эфира получено 10,7 г (90%) соединения IIе, т. пл. 130°. Найдено, %: J 38,01; N 8,40. $C_{12}H_{21}JN_2O$. Вычислено, %: J 37,79; N 8,33.

N,N,N-Диэтилметил-4-фенил-4-метил-3-азабутен-3-иламмониййодид (IIд). Из 14 г соединения Ie и 14 г йодистого метила в 50 мл абс. эфира получено 20 г (87%) кристаллов соединения IIд, т. пл. 166°. Найдено, %: J 35,61; N 7,91. $C_{15}H_{25}JN_2$. Вычислено, %: J 35,27; N 7,77.

1-Фенил-2-азабутадиен-1,3 (IIIa). К раствору 16 г соединения IIa в 25 мл ацетонитрила прибавлено 4,5 г порошкообразного едкого кали. Выпавший осадок йодистого калия отфильтровали, получено 4,8 г (73%) соединения IIIa, т. кип. 59°/3 мм, n_D^{20} 1,6058 [1].

1-(п-Метоксифенил)-2-азабутадиен-1,3 (IIIб). Аналогично предыдущему из 22 г соединения IIa в 70 мл ацетонитрила и 10 г едкого кали нагреванием при 45° в течение 5 ч получено 6,7 г (70%) соединения IIIб, т. кип. 99°/3 мм; n_D^{20} 1,6231 [1].

1-Фурфурил-2-азабутадиен-1,3 (IIIв). а) Аналогично предыдущему из 16 г соединения IIв в 20 мл ацетонитрила и 8,7 г едкого кали получено 4 г (64%) соединения IIIв, т. кип. 51°/4 мм; n_D^{20} 1,6057. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,92 с (CH=N), 7,48 м (а); 6,37 м (б);

6,80 м (с) $\left[CH_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \end{array} \right]$; 6,82 м (CH=CH₂); 5,26 м (CH=CH₂). Найдено, %: C 69,60; H 5,85; N 11,49. C_7H_7NO . Вычислено, %: C 69,42; H 5,78; N 11,57.

б) Из 10,3 г соединения IIе в 35 мл тетрагидрофурана и 7,5 г едкого кали получено 4 г (75%) соединения IIIв.

1-(п-Нитрофенил)-2-азабутадиен-1,3 (IIIг). К 12 г соединения IIг в 50 мл тетрагидрофурана прибавлено 4 г едкого кали. После наг-

ревания при 55° в течение 5 ч получено 2,6 г (50%) соединения IIIг, т. пл. 68—70°. Спектр ПМР δ , м. д.: 8,33 с (CH=N); 7,96 д, 8,33 д (C₆H₄); 7,0 м (CH=CH₂); 5,52 м (CH=CH₂). Найдено, %: С 61,28; Н 4,65; N 15,78. C₉H₈N₂O₂. Вычислено, %: С 61,36; N 4,54; Н 15,90.

1-Фенил-1-метил-2-азабутадиен-1,3 (IIIд). К 26 г соединения IIд в 30 мл ацетонитрила прибавлено 12 г едкого кали. Нагреванием при 40° в течение 3 ч после перегонки получено 4,9 г (48,4%) соединения IIIд, т. кип. 73°/3 мм; n_D^{20} 1,5860. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,05—7,9 м (C₆H₅); 2,05 с (CH₃—C=N); 6,95 м (—CH=CH₂); 5,03 м (—CH=CH₂).

N,N,N-Триметил-2-аминоэтиламмониййодид (IV). Из 4,4 г N,N-диметиленэтилендиамина и 7,1 г йодистого метила в 30 мл абс. эфира получено 11 г (96%) гигроскопичных кристаллов соединения IV, т. пл. 57°. Найдено, %: J 54,92; N 12,39. C₅H₁₅N₂. Вычислено, %: J 55,21; N 12,17.

1-Фенил-3-метокси-2-азабутен (Va). К раствору 12,7 г соединения IIа в 60 мл метилового спирта прибавлен раствор 4,5 г едкого кали в 12 мл метилового спирта. Кипячением реакционной смеси в течение 3 ч получено 4,9 г (76%) соединения Va, т. кип. 76°/2—3 мм; n_D^{20} 1,5289, [1].

1-(*n*-Метоксифенил)-3-метокси-2-азабутен (Vб). К раствору 10,5 г соединения IIб в 70 мл метилового спирта прибавлено 3,36 г едкого кали в 10 мл метилового спирта. После нагревания реакционной массы при 60° в течение 5 ч получено 4,1 г (70%) соединения Vб, т. кип. 98—100°/2-3 мм; n_D^{20} 1,5515 [1].

1-Фурфурил-3-метокси-2-азабутен (Vв). а) К раствору 16 г соединения IIв в 25 мл метилового спирта прибавлено 5,6 г едкого кали в 10 мл метилового спирта. После нагревания реакционной массы при 40—45° в течение 2—3 ч получено 5,8 г (74%) соединения Vв, т. кип. 68°/2 мм; n_D^{20} 1,5111. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,16 с

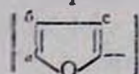
(—CH=N); 7,54 м (а), 6,43 к (б), 6,85 м (с) $\left[\text{CH}, \begin{array}{c} \text{c} \quad \text{c} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]$, 4,63 кв (CH—CH₃), 3,24 с (OCH₃), 1,26 д (CH—CH₃). Найдено, %: С 62,65; Н 7,26; N 9,26. C₈H₁₁NO₂. Вычислено, %: С 62,74; Н 7,12; N 9,15.

б) Смесь 23,6 г соединения IIг в 20 мл метилового спирта и 7,5 г едкого кали в 20 мл метилового спирта перемешивали 1 ч при 30°. Получено 10,6 г (69%) соединения Vв.

в) Смесь 3,7 г соединения IIIв и 5 г метилового спирта кипятили 4 ч. Получено 2,2 г (46,8%) соединения Vв.

1-(*n*-Нитрофенил)-3-метокси-2-азабутен (VI). Смесь 2,4 г соединения IIIг и 3 г метилового спирта кипятили 4 ч. Получено 1,3 г (45%) соединения VI, т. пл. 83°. Спектр ПМР δ , м. д.: 7,9 д (CH=N); 7,58 м (C₆H₄); 4,27 м (N—CH—); 0,85 д (CH—CH₃); 2,76 с (OCH₃). Найдено, %: С 57,88; Н 5,84; N 13,38. C₁₀H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: С 57,67; Н 5,76; N 13,46.

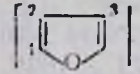
1-Фурфурил-3-этокси-2-азабутен (Vг). Смесь 1,8 г соединения IIIв и 20 мл этилового спирта в присутствии каталитического коли-

чества поташа кипятили 6 ч. Получено 1,2 г (48%) соединения Vг, т. кип. 82°/2 мм; n_D^{20} 1,5065, т. пл. 26°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,13 с ($-\text{CH}=\text{N}$); 7,5 д (а); 6,4 к (б); 6,8 д (с) ; 4,7 кв ($\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_3$); 3,3 м (OCH_2); 1,22 д ($\text{CH}-\text{CH}_2$); 1,1 т (CH_2-CH_3).

Взаимодействие соединения IIIб с фенилгидразином. К 0,8 г соединения IIIб прибавлено 0,7 г фенилгидразина. После промывания гексаном до его обесцвечивания выделено 0,8 г (86%) белых кристаллов фенилгидразона анисового альдегида (VII), т. пл. 124°.

Взаимодействие соединения IIIб с диметиламином. В раствор 2 г соединения IIIб в 6 мл петролейного эфира в течение 4 ч пропускали ток сухого диметиламина, затем перегоняли. Получено 1,25 г (50%) *n*-метоксибензилиденбисдиметиламина (VII), т. кип. 88°/3 мм; n_D^{20} 1,5120. Спектр ПМР, δ , м. д.: 6,9 м (C_6H_4); 3,7 с (CH_3O); 3,25 с ($-\text{CH}=\text{N}$); 2,0 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. Найдено, %: С 68,92; Н 10,22; N 13,74. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 68,89; Н 10,04; N 13,89.

Взаимодействие соединения IIIб с пиперидином. Смесь 0,6 г соединения IIIб и 0,32 г пиперидина нагревали 35—40° в течение 1,5 ч. Получено 0,9 г 1-(*n*-метоксифенил)-3-пиперидино-2-азабутена (IXа), n_D^{20} 1,5533. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,2 с ($\text{CH}=\text{N}$); 7,71; 6,89 2д (C_6H_4); 3,76 с (CH_3O); 2,49 м [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$]; 1,42 м ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,27 д ($\text{CH}-\text{CH}_3$). Найдено, %: С 73,77; Н 8,78; N 11,56. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 73,17; Н 8,94; N 11,38. При перегонке вещество почти полностью осмоляется.

Взаимодействие соединения IIIв с пиперидином. Аналогично предыдущему из 1,8 г соединения IIIв и 1,3 г пиперидина получено 3 г 1-фурфурил-3-пиперидино-2-азабутена (IXб), n_D^{20} 1,5428. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,97 с ($\text{CH}=\text{N}$); 7,43 с (1); 6,72 м (2); 6,37 м (3) ; 2,37 м (CH_2NCH_2); 1,35 с ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,15 д ($\text{CH}-\text{CH}_3$). Найдено, %: С 69,48; Н 8,49; N 13,80. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 69,90; Н 8,73; N 13,59. При перегонке вещество полностью осмоляется.

Взаимодействие соединения IIIб с морфолином. а) При соотношении 1:1. Смесь 0,6 г соединения IIIб и 0,32 г морфолина нагревали в течение 1 ч при 40—45°. Получено 0,89 г 1-*n*-метоксифенил-3-морфолил-2-азабутена (Ха), n_D^{20} 1,5512. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,2 с ($\text{CH}=\text{N}$); 7,67 (д); 6,89 (д) [C_6H_4]; 3,76 с (CH_3O); 3,53 м ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$); 2,47 м ($-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); 1,24 д ($\text{CH}-\text{CH}_3$). Найдено, %: С 67,98; Н 8,57; N 11,49. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. С 67,74; Н 8,06; N 11,29. При перегонке вещество полностью осмоляется.

б) В избытке морфолина. Смесь 2 г соединения IIIб и 5,2 г морфолина нагревали 70° в течение 2 ч. После отгонки избытка морфолина выпало 3,3 г (93%) белых кристаллов *n*-метоксибензилиденморфолина (XIа), т. пл. 109°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 6,9 м (C_6H_4); 3,72 с (CH_3O); 3,5 м (OCH_2); 2,3 м (NCH_2). Найдено, %: С 65,82; Н 8,40; N 9,66. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 65,75; Н 8,21; N 9,58.

Взаимодействие соединения IIIв с морфолином. а) При соотношении 1:1. Смесь 1,8 г соединения IIIв и 0,9 г морфолина нагревали в течение 2 ч при 40—45°. Получили 2,4 г 1-фурфурил-3-морфолил-2-азобутена-1 (Xб), n_D^{20} 1,5092. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,98 с ($-\text{CH}=\text{N}$);

7,45 д (1), 6,37 к (2), 6,75 м (3) , 3,5 м (CH_2OCH_2); 2,43 м (CH_2NCH_2); 1,17 д ($\text{CH}-\text{CH}_3$). Найдено, %: С 63,59; Н 7,46; N 13,60. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 63,36; Н 7,69; N 13,60. При перегонке вещество полностью осмоляется.

б) В избытке морфолина. Смесь 1,8 г соединения IIIв и 6,5 г морфолина нагревали при 70° в течение 2 ч. После отгонки избытка морфолина осело 3,7 г (98%) белых кристаллов фурфурилиденморфолина (XIб), т. пл. 100°. Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,48 м (1); 6,25 м (2);

6,08 м (3); , 3,47 м (CH_2OCH_2); 2,33 м (NCH_2). Найдено, %: С 61,80; Н 7,99; N 11,29. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 61,90; Н 7,93; N 11,11.

1-Хлор-5-фенил-4-азапентен-4 (XII). К 57,6 г гидрохлорида 3-алорпропиламина в 300 мл бензола прибавили 300 г псаэша в 300 мл воды. Бензольный слой отделили, высушили над сульфатом магния. Затем к нему прибавили 46,6 г бензальдегида. Получено 54 г (67%) соединения XII, т. кип. 133°/7 мм, n_D^{20} 1,5542. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,08 уш. с (1Н, $\text{N}=\text{CH}$); 7,1—7,5 м (5Н, C_6H_5); 3,53 т (2Н, $\text{N}-\text{CH}_2-$); 3,43 т (2Н, $-\text{CH}_2\text{Cl}$); 1,91 квин. (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); Найдено, %: С 66,20; Н 6,80; Cl 19,80; N 7,31. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClN}$. Вычислено, %: С 66,11; Н 6,61; Cl 19,55; N 7,16.

Щелочное расщепление соединения XII в метиловом спирте. Смесь 3 г соединения XII и 3,58 г едкого кали в 15 мл метилового спирта кипятили 5 ч. Смесь отфильтровали. Перегонкой получено 2,1 г (60%) 1-метокси-5-фенил-4-азапентена-4 (XIII), т. кип. 102—104°/2—3 мм; n_D^{20} 1,5326. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,05 с (1Н, $\text{N}=\text{CH}$); 7,1—7,74 м (5Н, C_6H_5); 3,1 с (3Н, $\text{OC}-\text{CH}_3$); 3,48 т (2Н, $=\text{NCH}_2$); 3,25 т (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); 1,9 квин. (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Найдено, %: С 74,70; Н 8,61; N 7,76. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено, %: С 74,57; Н 8,47; N 7,90.

N,N-Диэтил-5-фенил-4-азапентен-4-иламин (XIV). Раствор 42,4 г бензальдегида и 53 г N,N-диэтилпропилендиамин в 100 мл бензола кипятили с насадкой Дина-Старка до полного выделения воды. После отгонки бензола получено 74 г (84%) соединения XIV, т. кип. 140—142°/1 мм; n_D^{20} 1,5227. Спектр ПМР, δ , м. д.: 8,05 с (1Н, $\text{N}=\text{CH}$); 7,1—7,8 м (5Н, C_6H_5); 3,47 т (2Н, $=\text{NCH}_2$); 2,3 т (2Н, $-\text{CH}_2-\text{N}$); 1,61 кв. (2Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 2,3 кв. (4Н, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1,0 т (6Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

N,N,N-Диэтилметил-5-фенил-4-азапентен-4-иламмониййодид (XV). Из 15 г соединения XIV и 28 г йодистого метила получено 24,6 г (98%) соединения XV в виде некристаллизующегося масла. Найдено, %: J 35,08; N 7,52. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$. Вычислено, %: J 35,28; N 7,77.

Щелочное расщепление соединения XV в присутствии метилового спирта. К раствору 25 г соединения XIV в 20 мл метилового спирта прибавили раствор 7,8 г едкого кали в 20 мл метилового спирта. Перегонкой смеси в вакууме получено 6,8 г смеси, состоящей, по данным ПМР, из 46% соединения XIV [спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 8,05 уш.с. (1H, $\text{CH}=\text{N}$); 7,1—7,8 м (5H, C_6H_5); 3,47 т (2H, $=\text{NCH}_2-$); 2,24 т (2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 1,65 кв (2H, $\text{CH}_2-\text{C}(\text{N})=\text{CH}_2$); 2,2 кв (4H, CH_2NCH_2); 1,0 т (6H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)] и 28,4% транс- и 24% цис-изомеров 1-фенил-2-аза-4-метилбутадиена-1,3 [спектр ПМР, соответственно, (CCl_4), δ , м. д.: 7,86 уш.с. (1H, $\text{CH}=\text{N}$); 7,1—7,8 м (5H, C_6H_5); 6,6 м [1H_2 (1), 13,4 Гц]; 6,0 м [1H_1 (2), 13,4 Гц, 7 Гц]; 2,0 м (3H, $=\text{C}-\text{CH}_3$) и 7,93 уш.с. (1H, $\text{CH}=\text{N}$); 7,1—7,8 м (5H, C_6H_5); 6,59 м [1H_1 (1), 6,7 Гц]; 5,31 м [1H_1 (2), 6,7 Гц, 7 Гц]; 1,65 д [3H, $=\text{C}-\text{CH}_3$, 7 Гц, 1,5 Гц].

ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1-ԱՐԻԼ (ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼ)-2-ԱԶԱ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆ- ՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Լ. Լ. ՆԻՈԳՈՍԻԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍԻԱՆ, Մ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ և Մ. Զ. ԻՆՃԻԿԻԱՆ

Իրականացվել է 1-արիլ (ֆուրֆուրիլ)-2-ազա-1,3-բուտադիենի սինթեզը. N, N, N-տրիալկիլ-4-արիլ (ֆուրֆուրիլ)-3-ազա-3-բուտենիլամոնիում-յոդիդի հիմնախին ճեղքումից, ջուլց է տրվել, որ սպիրտների միացումը ընթանում է ազադիենի $\text{C}=\text{C}$ կրկնակի կապի միջոցով, իսկ ամինների փոխազդեցությունը կախված է նուկլիոֆիլի բնույթից:

INVESTIGATIONS IN A RANGE OF 1-ARYL(FURFURAL)- 2-AZA-1,3-BUTADIENES

L. L. NIKOGHOSSIAN, K. A. NERSESSIAN, M. A. BABAYAN and M. H. INDJIKIAN

The synthesis of 1-aryl(furfural)-2-aza-1,3-butadienes by the alkaline cleavage of N,N,N-trialkyl-4-aryl(furfural)-3-aza-butene-3-ylammonium iodides is realized. It has been established that the addition of alcohols to azadienes occurs at $\text{C}=\text{C}$ bond. The course of interaction with amines depends strongly on the nucleophile nature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Լ. Լ. Նիկոգոսյան, Կ. Ա. Ներսեսյան, Դ. Կ. Սատին, Գ. Ա. Փանոսյան, Մ. Գ. Ինձիկյան—ՋՕՐԽ, 1989, տ. 25, ՎՍՔ. 4, Վ. 749.
2. Լ. Լ. Նիկոգոսյան, Կ. Ա. Ներսեսյան, Դ. Կ. Սատին, Գ. Ա. Փանոսյան, Բ. Գ., Միրզոյան, Մ. Գ. Ինձիկյան—ՋՕԽ, 1990, տ. 60, ՎՍՔ. 12, Վ. 2716.