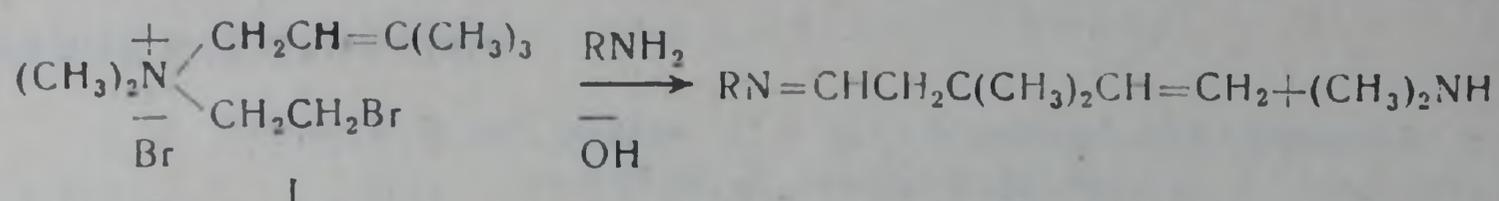
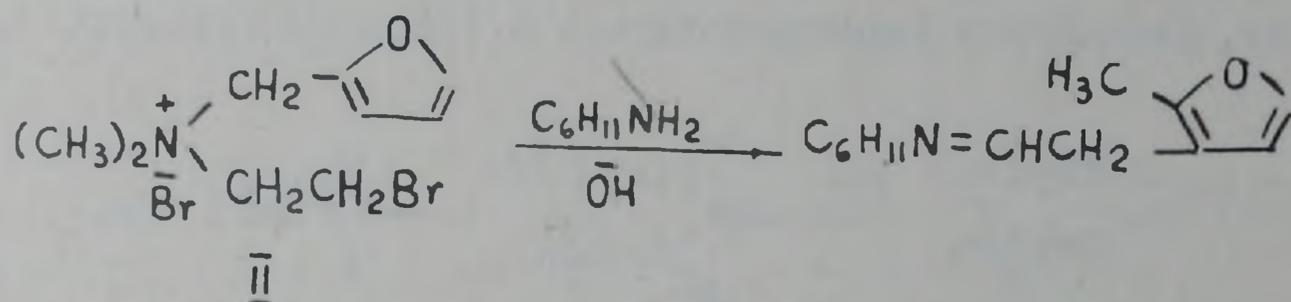


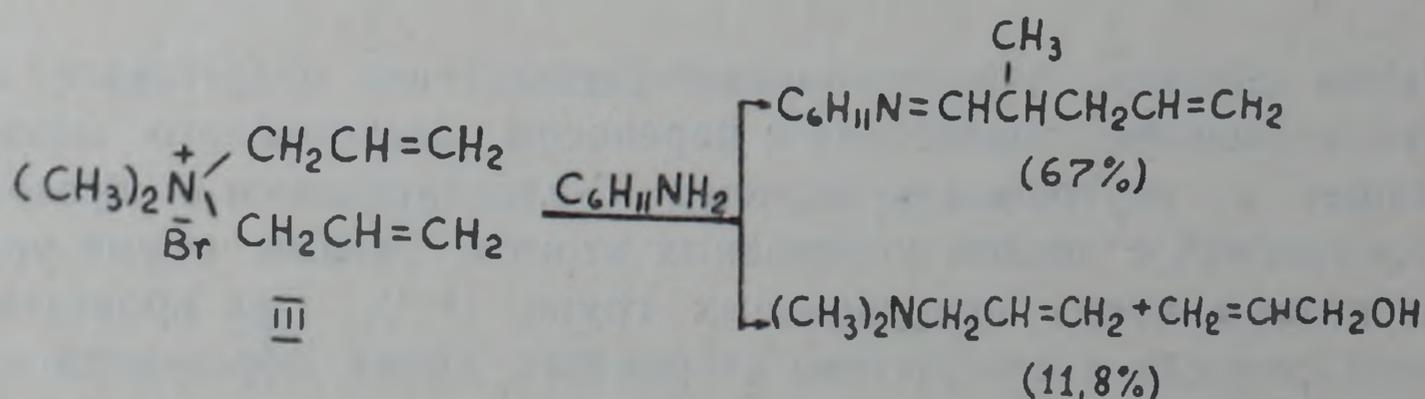
использованы бромистые соли диметил (2-бромэтил)–(3-метил-2-бутенил)–(I), –фурфурил– (II) и диметилдиаллиламмония (III), а в качестве первичных аминов –этил–(а), изобутил–(б), трет–бутил–(в), циклогексил– (г), аллил–(д), бензил–(е) амины и анилин (ж). Результаты взаимодействия соли (I) со всеми указанными аминами приведены в таблице.



Как видно из таблицы, реакцию можно проводить как при нагревании (90–95°), так и при комнатной температуре (опыты 5,6; 7,8 и 11,12). Для солей (II и III) изучалось лишь взаимодействие с циклогексиламином. При этом циклогексил –2'–(2-метилфурил) этилиденимин, ожидаемый из соли (II), при нагревании получается с небольшим выходом –42%, так как имеет место осмоление, при комнатной же температуре его выход составляет 62%.



Выход имида сравнительно невысок и в случае соли (III), для перегруппировки-расщепления которой требуется нагревание (105–110°). Объясняется это параллельно происходящей реакцией гофманского расщепления с образованием третичного амина и аллилового спирта

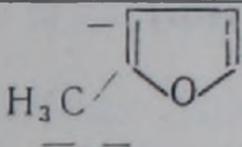


Чистота полученных иминов доказана методом ГЖХ, строения подтверждены данными ИК и ПМР спектров.

Доступность исходных соединений, простота условий реакции и высокие выходы дают основание считать этот новый путь синтеза непредельных иминов заслуживающим внимания не только в теоретическом отношении, но и в практическом.

Воднощелочное расщепление осуществлялось взаимодействием солей аммония с 2,5-мольным количеством 25% водного раствора

Результаты взаимодействия солей I и II с 2,5-мольным количеством 25% водного раствора едкого кали и эквимольным количеством первичного амина при 90—95°, продолжительность 1 ч

Исходная соль	RNH ₂			Продукты реакции, выход, %		
	№	а—з	R	RN=CHCH ₂ -X X=		(CH ₃) ₂ NH
I	1	а	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	82,2	66,2
	2	б	i-C ₄ H ₉	—	90,0	75,6
	3	в	i-C ₄ H ₉	—	83,8	72,3
	4	г	C ₆ H ₁₁	—	88,1	68,9
	5	д	CH ₂ -C(CH ₃) ₂	—	92,7	79,5
	6	д	—	—	83,4*	69,8
	7	е	C ₆ H ₅ CH ₂	—	79,7	72,5
	8	е	—	—	72,3*	62,8
	9	з	C ₆ H ₅	—	87,0	70,5
	10	з	—	—	90,9**	81,9
II	11	г	C ₆ H ₁₁		42,2	62,4
	12	г	—	—	61,7*	82,6

* При комнатной температуре, за 4—5 ч.

** Продолжительность 2 ч.

едкого кали и эквимольным количеством первичного амина при комнатной температуре в течение 4—5 ч или при 90—95° — в течение 1 ч. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром. После сушки и отгонки эфира продукт перегонялся под вакуумом. Данные приведены в таблице, а для соли III в схеме. При этом образующийся диметиламин улавливался в системе поглотителей с титрованным раствором соляной кислоты. Обратным титрованием определялось количество диметиламина.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,
Ա. Մ. ԳԱՆՅԱՆ

Չհազեցած իմինների սինթեզը պոսենցիալ ենամոնիումային աղերի վերախմբավորմամբ-ճեղմմամբ առաջնային ամինների ներկայությամբ

Ուսումնասիրվել է դիմեթիլ(2-բրոմէթիլ)-(3-մեթիլ-2-բուտենիլ)-(I), —ֆուրֆուրիլ-(II) և դիմեթիլալիլամոնիում (III) բրոմիդների փոխադրեցությունը առաջնային ամինների հետ ջրահիմնային միջավայրում: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիան ընթանում է 2,5 մոլայլ քանակությամբ 25% կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթում էկվիմոլյար քանակությամբ առաջնային ամինների ներկայությամբ, ինչպես սենյակային ջերմաստիճանում (4—5 ժամ տևողությամբ), այնպես էլ տաքացմամբ (1 ժամ տևողությամբ) բարձր ելքերով հանգեցնելով չհազեցած իմինների: Պարզվել է, որ ռեակցիայի տևողության մեծացումը չի բերում իմինի ելքի նկատելի բարձրացման:

Այսպիսով, նկատի ունենալով ելանյութերի մատչելիությունը, ռեակցիայի պարզությունը և ռեակցիայի արգասիքների բարձր ելքերը, կարելի է այս ռեակցիան առաջարկել որպես շահագեցած իմինների սինթեզման նոր, հարմար եղանակ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ДАН АрмССР, т. 35, 173 (1962).
² А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян и др., ЖОХ, т. 34, 416 (1964).
³ Дж. В. Григорян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян и др., Арм. хим. журн., т. 28, 910 (1975). ⁴ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН АрмССР, т. 36, 95 (1963). ⁵ А. Т. Бабаян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, Авт. свид. СССР, № 602495, Бюлл. изобр. 1978. ⁶ Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, А. Т. Бабаян. Арм. хим. журн., т. 32, 789 (1979). ⁷ Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, А. А. Черкезян и др., Арм. хим. журн., т. 34, 417 (1981).