

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

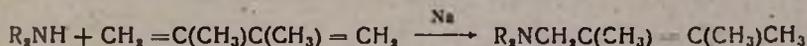
УДК 542.958.3 + 547.333

Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян и А. Т. Бабаян

Присоединение аминов к сопряженным диенам

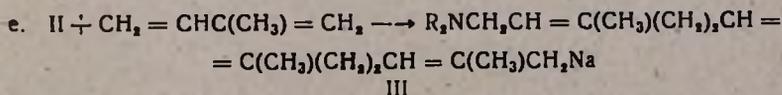
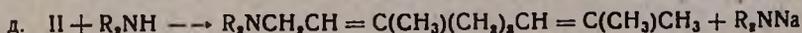
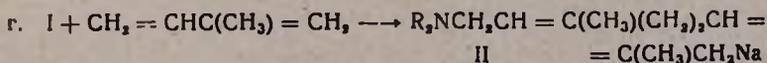
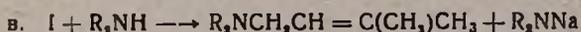
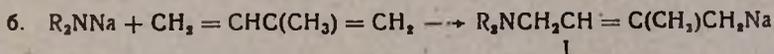
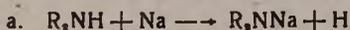
Недавно было показано, что присоединение первичных и вторичных аминов к изопрену и бутадиену-1,3 в присутствии каталитических количеств натрия происходит исключительно в положении 1,4 и приводит к образованию соответствующих β,γ-непредельных аминов [1, 2].

В продолжение этих исследований показано, что диметиламин, диэтиламин, пирролидин, пиперидин и N-метилпиперазин в присутствии каталитических количеств натрия гладко присоединяются к 2,3-диметилбутадиену с образованием соответствующих третичных аминов, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную группу, т. е. и в данном случае присоединение протекает по месту 1,4:



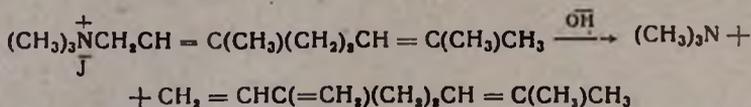
Нами показано, что при взаимодействии изопрена с эфирным раствором диметиламина в присутствии каталитических количеств металлического натрия получается только 1-диметиламино-3-метилбутен-2 [1]. При получении этого же амина пропусканием диметиламина в изопрен мы обнаружили, что наряду с 1-диметиламино-3-метилбутеном-2 получаются также и высококипящие амины. Нами пока выделены два из них (1-диметиламино-3,7-диметилоктадиен-2,6 и 1-диметиламино-3,7,11-триметилдодекатриен-2,6,10) и доказано, что они являются продуктами реакции теломеризации.

В соответствии с имеющимися в литературе данными [3] реакцию можно представить следующей схемой:



По приведенной схеме легко понять, почему при проведении опытов в условиях, обеспечивающих избыток амина, получается только 1-диметиламино-3-метилбутен-2, а в условиях, обеспечивающих избыток изопрена, — наряду с ним и продукты реакции теломеризации.

Строение 1-диметиламино-3,7-диметилдоктадиена-2,6 доказано щелочным расщеплением его йодметилата, которое привело к триметил-амину и мирцену:



Экспериментальная часть

1-Диметиламино-2,3-диметилбутен-2. В круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и термометром поместили 13,5 г (0,3 моля) диметиламина в 70 мл бензола, 16,4 г (0,2 моля) 2,3-диметилбутадиена и 0,5 г натрия. При охлаждении льдом смесь перемешивали в течение 6 часов. Затем декантировали с натрия и подкислили соляной кислотой. Солянокислый слой отделили, подщелочили и экстрагировали эфиром. Получено 17 г (66,9%) 1-диметиламино-2,3-диметилбутена-2, т. кип. 133—135°/680 мм; d_4^{20} 0,7812; n_D^{20} 1,4378. M_{RD} найдено 42,61; вычислено 42,64. Найдено %: С 75,98; Н 13,85; N 11,20. $C_8H_{17}N$. Вычислено %: С 75,59; Н 13,39; N 11,02.

Пикрат, т. пл. 114—115°. Найдено %: N 14,97. $C_{14}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 15,70.

В ИК-спектре найдено поглощение в области замещенной винильной группы — 1650 cm^{-1} .

1-Диэтиламино-2,3-диметилбутен-2. В круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и термометром поместили 21,9 г (0,3 моля) диэтиламина, 16,4 г (0,2 моля) 2,3-диметилбутадиена и 0,5 г натрия. При перемешивании происходит саморазогревание и температура реакционной смеси поднимается до 50°. Перемешивание продолжали в течение четырех часов, затем реакционную смесь декантировали с натрия и перегнали. Получено 16,9 г (54,5%) 1-диэтиламино-2,3-диметилбутена-2, т. кип. 63,5—64°/16 мм; d_4^{20} 0,7966; n_D^{20} 1,4439. M_{RD} найдено 51,85; вычислено 51,67. Найдено %: С 77,73; Н 13,83; N 9,03. $C_{10}H_{21}N$. Вычислено %: С 77,42; Н 13,53; N 9,03.

Оксалат, т. пл. 84°. Найдено %: N 6,37. $C_{13}H_{23}NO_4$. Вычислено %: N 5,71.

N-2,3-Диметилбутен-2-илпирролидин. Опыт аналогичен предыдущему. Из 7,1 г (0,1 моля) пирролидина и 8,2 г (0,1 моля) 2,3-диметилбутадиена получено 8,5 г (55%) N-2,3-диметилбутен-2-илпирролидина, т. кип. 53—54°/4 мм; d_4^{20} 0,8461; n_D^{20} 1,4668. M_{RD} найдено 49,65;

вычислено 50,15. Найдено %: С 78,15; Н 12,40; N 9,44. $C_{10}H_{12}N$.
Вычислено %: С 78,46; Н 12,39; N 9,15.

Оксалит, т. пл. 132—133°. Найдено %: N 5,63. $C_{12}H_{21}NO_4$.
Вычислено %: N 5,76.

N-2,3-Диметилбутен-2-илпиперидин. Из 8,5 г (0,1 моля) пиперидина и 8,2 г (0,1 моля) 2,3-диметилбутадиена получено 12,2 г (73%) *N-2,3-диметилбутен-2-илпиперидина*, т. кип. 53,5—54°/2 мм; d_4^{20} 0,8601; n_D^{20} 1,4722. M_{RD} найдено 54,35; вычислено 54,27. Найдено %: С 79,10; Н 12,81. $C_{11}H_{21}N$. Вычислено %: С 79,04; Н 12,57.

Пикрат, т. пл. 131—132°. Найдено %: N 13,84. $C_{17}H_{24}N_4O_7$.
Вычислено %: N 14,10.

N-Метил-N'-2,3-диметилбутен-2-илпиперазин. Из 8 г (0,08 моля) *N*-метилпиперазина и 7 г (0,08 моля) 2,3-диметилбутадиена получено 8,7 г (59,6%) *N*-метил-N'-2,3-диметилбутен-2-илпиперазина, т. кип. 65—67°/2 мм; d_4^{20} 0,8788; n_D^{20} 1,4763. M_{RD} найдено 58,44; вычислено 58,21. Найдено %: С 72,40; Н 12,03; N 15,30. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 72,52; Н 12,10; N 15,38.

Пикрат разлагается при 220°. Найдено %: N 17,88. $C_{23}H_{28}N_8O_{14}$.
Вычислено %: N 17,03.

Присоединение диметиламина к изопрену. 748 г (11 молей) изопрена и 3 г мелконарезанного натрия поместили в круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи диметиламина. К перемешиваемой смеси при охлаждении льдом было подано 463 г (10,3 моля) диметиламина в течение 24 часов; затем декантировали с натрия и перегнали. Получено 815 г (70%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 113—115°.

100 г 1-диметиламино-3,7-диметиллоктадиена-2,6 с т. кип. 44—46° (2 мм; d_4^{20} 0,8133; n_D^{20} 1,4568. M_{RD} найдено 60,62; вычислено 60,65.

Молекулярный вес: титрацией найдено 180, вычислено 181. Найдено %: С 80,05; Н 12,3; N 8,42. $C_{12}H_{23}N$. Вычислено %: С 79,6; Н 12,7; N 7,73.

Пикрат, т. пл. 111°. Найдено %: N 13,76. $C_{18}H_{25}N_4O_7$. Вычислено %: N 13,65.

20,5 г 1-диметиламино-3,7,11-триметилдодекатриена-2,6,10, т. кип. 78—80°/2 мм; d_4^{20} 0,8302; n_D^{20} 1,4688. M_{RD} найдено 83,2; вычислено 83,49. Найдено %: С 82,00; Н 12,42; N 5,84. $C_{17}H_{31}N$. Вычислено %: С 81,92; Н 12,45; N 5,62.

Молекулярный вес: титрацией найдено 251, вычислено 249.

Получение йодистого триметил-(3,7-диметиллоктадиен-2,6-ил)-аммония. 18,1 г (0,1 моля) 1-диметиламино-3,7-диметиллоктадиена-2,6 растворили в 70 мл эфира и при охлаждении водой прикапали 14,2 г (0,1 моля) йодистого метила. На следующий день отфильтровали. Получено 29 г (90%) *йодметилата* с т. пл. 159—160°. Найдено %: J 41,79. $C_{12}H_{20}NJ$. Вычислено %: J 41,10.

Щелочное расщепление йодистого триметил-(3,7-диметиллоктадиен-2,6-ил)-аммония. Смесь 28 г (0,0867 моля) йодистого триметил-(3,7-диметиллоктадиен-2,6-ил)-аммония, 8 г едкого натра, 20 мл воды и 30 мл полиэтиленгликоля кипятили на масляной бане. После отгонки 18 мл воды к смеси добавили еще 20 мл воды и продолжали кипячение. В отгоне титрацией найдено 0,0804 моля амина (92,6%), хлоргидрат которого плавится при 271° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с хлоргидратом триметиламина. Верхний слой отгона отделен, нижний экстрагирован эфиром, высушен и перегнан. Получено 10,1 г (85,7%) мирцена, т. кип. 59—60°/14 мм; d_4^{20} 0,8054; n_D^{20} 1,4703. M_{RD} найдено 47,13; вычислено 46,98. Найдено %: С 87,22; Н 11,94. $C_{10}H_{16}$. Вычислено %: С 88,20; Н 11,80.

По литературным данным [4], т. кип. 61—62°/14 мм; d_4^{20} 0,8054; n_D^{20} 1,4705.

В ы в о д ы

В присутствии каталитических количеств натрия амина присоединяются к 2,3-диметилбутадиену в положении 1,4, приводя к соответствующим N-2,3-диметилбутен-2-иламинам. Взаимодействие диметиламина с изопреном в условиях, обеспечивающих избыток последнего, приводит наряду с основным продуктом реакции также и к продуктам теломеризации.

Впервые описаны 1-диметиламино-, 1-диэтиламино-, пирролидино-, пиперидино-2,3-диметилбутены-2, N-метил-N'-2,3-диметилбутен-2-илпиперазин и 1-диметиламино-3,7,11-триметилдодекатриен-2,6,10.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 IV 1964

Գ. Տ. Մարտիրոսյան, է. Ա. Գրիգորյան և Ա. Թ. Բաբայան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՆԻՍԸ ԶՈՒԳԱԿՑՎԱԾ ԴԻԵՆՆԵՐԻՆ

Ա մ ֆ ո ւ լ ո ւ մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ դիմեթիլամինը, դիէթիլամինը, պիրոլիդինը, պիպերիդինը և N-մեթիլպիպերազինը նատրիումի ներկալուծված միանում են 2,3-դիմեթիլբուտադիենին բացառապես 1,4-դիրքում, գոյացնելով համապատասխան N-(2,3-դիմեթիլբուտեն-2-իլ)-ամիններ:

Ցույց է տրված նաև, որ դիմեթիլամինի և իզոպրենի փոխներգործությամբ, վերջինի ավելցուկի պայմաններում, դիմեթիլ-(3-մեթիլբուտեն-2-իլ)-ամինից բացի ստացվում են նաև տեղումբուտան արդյունք հանդիսացող ամիններ: Մաքուր վիճակում անշատել և նկարագրել ենք դրանցից երկուսը՝ 1-դիմեթիլամինա-3,7-դիմեթիլօկտադիեն-2,6-ը և 1-դիմեթիլամինա-3,7, 11-տրիմեթիլդոդեկատրիեն-2,6,10-ը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 31 (1963).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 517 (1964).
3. B. W. Hawk, E. L. Little, S. L. Skott, G. W. Whitman, J. Am. Chem. Soc. 76, 1899 (1954); R. Wegler, G. Pieper, Ber. 83, 1, 6 (1950).
4. C. Mannich, K. Handke, K. Roth, Ber. 69, 2115 (1936).