

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

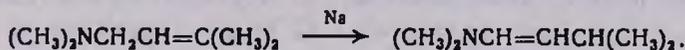
V. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ  $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ В ЕНАМИНЫ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Показано, что при взаимодействии 1-диалкиламино-3-метил-бутенов-2 с каталитическим количеством натрия имеет место изомеризация, в результате чего получаются соответствующие енамины.

Как уже сообщалось [1], при аминировании изопрена диметиламином при  $0-10^\circ$  в качестве основного продукта реакции получается 1-диметиламино-3-метилбутен-2, наряду с небольшими количествами продуктов теломеризации. В дальнейшем было сделано наблюдение, что при проведении реакции без охлаждения температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается до  $40-45^\circ\text{C}$  и в результате, наряду с другими аминами, получается также енамин—1-диметиламино-3-метилбутен-1, количество которого от опыта к опыту меняется в пределах  $15-30\%$ .

Можно было предполагать, что енамин образуется в результате изомеризации 1-диметиламино-3-метилбутена-2:



Для проверки этого предположения нами изучено взаимодействие 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с каталитическим количеством натрия при различных температурах. Результаты приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, при взаимодействии 1-диалкиламино-3-метилбутенов-2 с натрием, действительно, имеет место изомеризация с образованием соответствующих енаминов, причем, с повышением температуры (опыты 1—9) увеличивается выход енамина. Данные опытов 5 и 6 показывают, что на изомеризацию определенное влияние оказывает также и количество натрия.

Интересно, что при переходе от 1-диметиламино-3-метилбутена-2 к 1-диэтиламино-3-метилбутену-2 (опыты 9—10) реакция изомеризации сильно подавляется.

Относительно изомеризации  $\beta,\gamma$ -непределельных аминов в енамины в литературе имеется только одно сообщение Прайса и Снайдера [2],

Таблица

## Изомеризация 1-диалкиламино-3-метилбутенов-2

№ пп	А м и н	Т. в °С/время в час.	Кол-во Na в г	Выход смеси аминов	Процент превращения β,γ-ненасыщен- ного амина в енамин
1	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	20/240	0,1	93,8	0,0
2	.	50/5	0,1	86,7	2,3
3	.	70/5	0,1	92	35
4	.	90/5	0,1	94,7	48,6
5	.	90/5	0,2	84	63
6	.	90/5	0,4	77	66,3
7	.	110/1	0,1	84	26
8	.	110/5	0,1	80	60
9	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	105—115/3,5	0,1	86,5	0,0
10	.	155/2	0,1	56,7	23

в котором авторы показали, что при длительном взаимодействии диалкилаллиламинов с *трет*-бутоксидом калия в среде такого полярного растворителя как диметилсульфоксид, происходит изомеризация в результате чего образуется смесь аллил- и пропениламинов.

## Экспериментальная часть

*Взаимодействие диметиламина с изопреном в присутствии натрия.* а) *С охлаждением.* 68 г (1,0 моля) изопрена и 0,5 г мелко нарезанного натрия поместили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи диметиламина. К перемешиваемой смеси при охлаждении льдом было подано 45 г (1 моль) диметиламина с такой скоростью, чтобы температура не была выше 2—4°C, затем перемешивание и охлаждение продолжали еще 1 час. Перегонкой получено 99 г (0,88 моля, 88%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 114—118°/680 мм.

Количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина [3] установлено, что полученный амин содержит 1—5% енамина.

б) *Без охлаждения* температура самопроизвольно поднимается до 45—50°. Длительность опыта 8—10 часов. Перегонкой получена смесь аминов (65—80%), в которой определялось количество енамина (15—30%) как в случае (а).

Кроме этого, обработкой смеси аминов соляной кислотой выделен свободный изовалериановый альдегид, т. кип. 86—90°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,3915; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 120° [4]. Найдено %: С 49,72; Н 5,51; N 21,59.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ . Вычислено %: С 49,62; Н 5,26; N 21,05.

*Изомеризация 1-диалкиламино-3-метилбутенов-2 под действием натрия.* 0,1 моля амина и 0,1 г натрия нагревалось при непрерывном перемешивании. Затем смесь перегнана, и в отгоне количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразона определено процентное содержание енамина.

Результаты приведены в таблице.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 23 VI 1966

Ք. Դ. ՉԱԿԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

V. Ֆ. ԴՆԱԿԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԻՋՈՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Է. Ա. ԴԻԴՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ներկա հոդվածում ցույց ենք տվել, որ իզոպրենը դիմեթիլամինով ամինելիս, երբ ռեակցիան տարվում է առանց սառեցման, այլ պրոդուկտների հետ մեկտեղ 15—30 տոկոս ելքերով ստացվում է նաև 1-դիմեթիլամինա-3-մեթիլբուտեն-1:

Կարելի էր ենթադրել, որ վերջինս 1-դիմեթիլամինա-3-մեթիլբուտեն-2-ի իզոմերման արդյունքն է: Այդ ենթադրությունն ստուգելու համար ուսումնասիրել ենք 1-դիմեթիլամինա-3-մեթիլբուտեն-2-ի վրա նատրիումի կատալիտիկ քանակով ներգործությունը տարբեր ջերմաստիճաններում: Այդ պայմաններում տեղի է ունենում 1-դիմեթիլամինաբուտեն-2-ենց իզոմերացում՝ համապատասխան ենամինների, ընդ որում ջերմաստիճանի բարձրացմանը դուզընթաց մեծանում է ենամինների ելքը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 161 (1965).
2. С. С. Price, W. H. Snyder, Tetrahedron Letters № 2, 69 (1962).
3. Губен-Вейль, „Методы органической химии, методы анализа“. Госхимиздат, Москва, 1963, стр. 452.
4. L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., 68, 1650 (1946).