

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

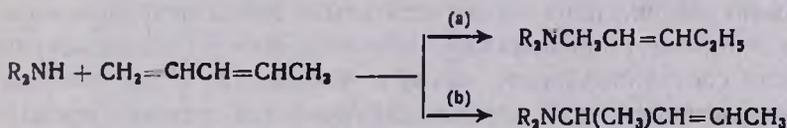
VI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОВ К ПИПЕРИЛЕНУ

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

Показано, что при аминировании пиперилена вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия получают с хорошими выходами 1-диалкиламинопентены-2.

В продолжение наших исследований по аминированию сопряженных диенов [1] и активированных олефинов [2] в присутствии каталитических количеств натрия в настоящей статье изложены результаты аминирования пиперилена вторичными аминами.

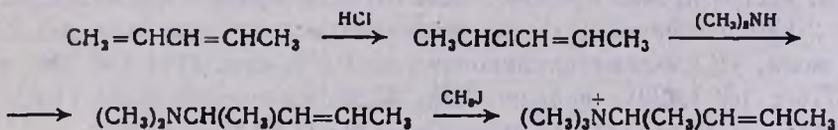
Присоединение аминов к пиперилену может протекать как по месту связей-1,4, так и — 4,1:



Аминирование протекает гладко, с саморазогреванием и в результате реакции получают 1-диалкиламинопентены-2 с хорошими выходами, т. е. реакция идет по направлению (а).

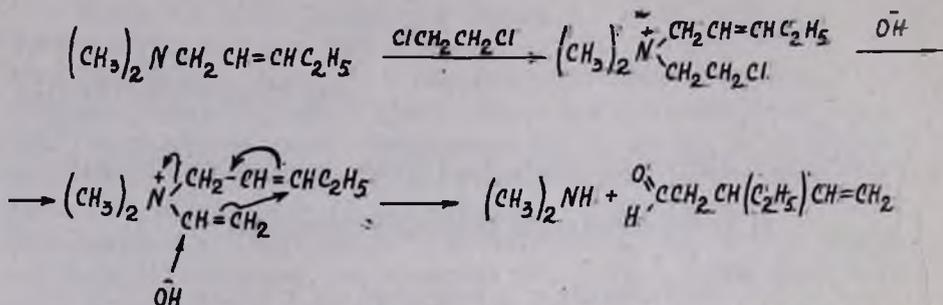
Строение полученных аминов доказано следующими путями.

а) Синтезирован йодметилат 2-диметиламинопентена-3 по схеме



и показана его неидентичность с йодметилатом амина, полученного непосредственным аминированием пиперилена диметиламином в присутствии натрия.

б) Образованием 3-этилпентен-4-оля в результате реакции перегруппировки—расщепления [3] продукта взаимодействия амина с дихлорэтаном.



При присоединении амина по схеме (б) эти же превращения должны были привести к 3-метилтуксен-4-алу.

Экспериментальная часть.

1-Диметиламинопентен-2. В смесь 136 г (2 моля) пиперилена, 500 мл абсолютного эфира и 1 г мелко нарезанного натрия при перемешивании пропущено 112,5 г (2,5 моля) диметиламина. Реакционная смесь после десятичасового перемешивания декантирована с натрия и подкислена соляной кислотой. Из солянокислого слоя подщелочением получено 114 г (1 моль, 50%) 1-диметиламинопентена-2.

Аминирование пиперилена остальными аминами (результаты приведены в таблице) проводилось перемешиванием эквимолекулярных количеств соответствующего амина и пиперилена в присутствии натрия, без растворителя. В случае дибутиламина реакция проводилась при 60°C. Константы и данные анализа для всех аминов приведены в таблице.

2-Диметиламинопентен-3. Через раствор 53 г (0,5 моля) 2-хлорпентена-3 в 250 мл сухого эфира пропущен ток диметиламина до поглощения 90 г (2 моля). На следующий день отфильтрована хлористоводородная соль диметиламина (7,5 г, 18%). Фильтрат подкислен, экстрагирован эфиром. После отгонки эфира обратно получено 33,2 г 2-хлорпентена-3. Подщелачиванием кислого слоя получено 2,3 г (0,02 моля, 4%) 2-диметиламинопентена-3 с т. кип. 114—116°/680 мм; d_4^{20} 0,7765; n_D^{20} 1,4291, найдено M_{R_D} 37,52, вычислено 37,99; Найдено %: С 74,6; Н 13,21. $C_7H_{15}N$. Вычислено %: С 74,3; Н 13,27.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 127—128°. Найдено %: N 16,32, $C_{13}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: N 16,37.

Йодметилат плавится при 127°; в смеси с йодметилатом диметиламинопентена-2 плавится при 99—100°.

Хлористый диметил-(пентен-2-ил)-(β-хлорэтил)-аммоний. Реакционную смесь, состоящую из 27,2 г (0,23 моля) 1-диметиламинопентена-2 и 99 г (1 моль) дихлорэтана, кипятили в течение 25 часов, затем отогнали избыток дихлорэтана. Получено 44,6 г (0,21 моля,

1-ДИАЛКИЛАМИНОПЕНТЕН-2

Таблица

Амины	Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С/мм.	Молеку- лярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		А н а л и з		в %		Т. пл. пикрата в °С		
							найдено	вычислено	С	Н	найдено	вычислено		найдено	вычислено
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	10	50	118—120/680	C ₇ H ₁₅ N	0,7571	1,4241	38,09	37,99	73,43	74,33	12,85	13,27	12,65	12,39	113* 115**
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	75	49—51/11	C ₉ H ₁₉ N	0,7774	1,4390	47,8	47,23	76,8	76,6	13,48	13,47	10,07	9,93	50*
(C ₄ H ₉) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	55	102—103/10	C ₁₃ H ₂₇ N	0,7949	1,4429	65,68	65,70	79,09	79,18	13,8	13,71	7,32	7,1	—
(CH ₃) ₄ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	56	74—75/13	C ₉ H ₁₇ N	0,8513	1,4718	45,03	45,7	77,00	77,6	11,76	12,23	10,14	10,17	92—93
(CH ₃) ₅ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃	3	70	73—64/9	C ₁₀ H ₁₉ N	0,8504	1,4680	49,65	50,00	77,63	78,43	12,50	12,41	9,33	9,15	94
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	3	80	93—94/12	C ₁₀ H ₂₀ N ₂	0,8722	1,4722	53,59	53,95	70,90	71,40	11,77	11,62	16,60	16,66	227 раздат.

* Т. пл. оксалата, ** Т. пл. подметилата.

91,3⁰/₀) хлористого диметил-(пентен-2-ил)-(β-хлорэтил)аммония. Найдено %: Cl 16,50. C₉H₁₉NCl₂. Вычислено %: Cl 16,74.

Воднощелочное расщепление хлористого диметил-(пентен-2-ил)(β-хлорэтил)аммония. Реакционная смесь, состоящая из 44 г (0,205 моля) аммониевой соли и 16,8 г (0,42 моля) едкого натра в 67 мл воды, оставлена стоять при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт обработан соляной кислотой до кислой реакции, высушен и перегнан. Получено а) 1,1 г (0,01 моля, 5⁰/₀) 3-этилпентен-4-оля с т. кип. 68⁰/10 мм; d_4^{20} 0,8509, n_D^{20} 1,4271; найдено M_{RD} 33,80, вычислено 34,07. Найдено %: C 74,48; H 10,38. C₇H₁₂O. Вычислено %: C 75,00; H 10,70.

2,4-Динитрофенилгидразон, перекристаллизованный из спирта, плавится при 82⁰.

По данным ИК спектрального анализа вещество содержит не сопряженную альдегидную группу (C=O 1728 см⁻¹, C—H в CHO 2710 см⁻¹), концевую винильную группу (—C=C—1640 см⁻¹, =C—H в CH₂— 3075 см⁻¹).

б) 3 г (0,0145 моля, 14,2⁰/₀) продукта кротоновой конденсации 3-этилпентен-4-оля с т. кип. 122—125/10 мм; d_4^{20} 0,8754, n_D^{20} 1,4751; найдено M_{RD} 66,2, вычислено 65,44. Найдено %: C 82,07, H 10,84. C₁₄H₂₂O. Вычислено %: C 81,5; H 10,68.

2,4-Динитрофенилгидразон, перекристаллизованный из спирта, плавится при 99—100⁰.

Подщелачиванием солянокислого слоя и экстрагированием эфиром получено а) 0,8 г (0,006 моля, 3⁰/₀) 1-диметиламино-3-этилпентадиена-1,4 с т. кип. 52—53⁰/64 мм, d_4^{20} 0,7756, n_D^{20} 1,4290; найдено M_{RD} 46,20, вычислено 46,76. Образует 2,4-динитрофенилгидразон, который плавится при 81⁰ и не дает депрессии температуры плавления пробы смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном 3-этилпентен-4-оля.

б) 1,9 г (0,007 моля, 7⁰/₀) енамина—продукта кротоновой конденсации 3-этилпентен-4-оля с т. пл. 108—110⁰/13 мм, d_4^{20} 0,8392, n_D^{20} 1,4722; найдено M_{RD} 77,77, вычислено 78,16. Образует 2,4-динитрофенилгидразон, который плавится при 97⁰ и не дает депрессии температуры плавления пробы смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном продукта кротоновой конденсации 3-этилпентен-4-оля.

В отогнанном эфире титрацией обнаружено 0,1076 моля (52⁰/₀) амина, пикрат которого плавится при 157⁰ и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина.

Յ. Կ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

VI. ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄՐԱՑՈՒՄԸ ՊԻՊԵՐԻԼԵՆԻՆ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հողվածում ցույց է տրված, որ նատրումի ներկայությամբ երկրորդային ամինները միանում են պիպերիլենին և լավ ելքերով ստացվում են 1-դիալկիլամինապենտեն-2-ներ: Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Ստացված ամինների կառուցվածքը հաստատված է վերախմբավորման — ճեղքման ռեակցիայի օգնությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 31 (1963); Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, А. Թ. Բабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 517 (1964); 18, 161 (1965).
2. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, А. Թ. Բабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
3. А. Թ. Բабаян, М. Գ. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Р. М. Давтян, ЖОХ, 34, 416 (1964).