

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.233+547.315.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

VII. АМИНИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА И *n*-ВИНИЛТОЛУОЛА
В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

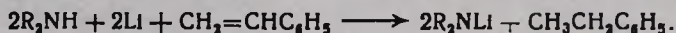
Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН и А. Т. БАБАЯН

Изучена реакция аминирования изопрена и *n*-винилтолуола в присутствии лития и калия. Установлено, что литий мало пригоден для этой реакции, а калий по каталитической активности уступает натрию.

Нами было показано, что аминирование сопряженных диенов [1—2] и активированных олефинов [3] первичными и вторичными аминами происходит исключительно легко в присутствии каталитических количеств натрия. В настоящей статье сообщается об изучении реакции аминирования изопрена и *n*-винилтолуола в присутствии лития и калия.

Оказалось, что для этих целей литий менее пригоден, так как в его присутствии реакция аминирования либо не идет, либо продукты получают с худшими выходами, чем при применении натрия. Так, если в присутствии натрия аминирование изопрена и *n*-винилтолуола диэтиламиноом происходит очень бурно и заканчивается за 20—30 минут, соответствующие третичные амины получают с почти количественными выходами и значительная часть натрия возвращается обратно, то в присутствии лития, последний целиком превращается и диэтиламид лития и для реакции аминирования требуется многочасовое перемешивание или нагревание реакционной смеси.

Циглером с сотрудниками было показано, что при взаимодействии стехиометрических количеств вторичного амина, лития и стирола, бутадиена или изопрена [4] получают диалкиламиды лития.



Поставленные нами аналогичные опыты с диэтиламиноом и *n*-винилтолуолом или изопреном показали, что диэтиламид лития получается с 70% выходом; при этом имеет место также и реакция аминирования, в результате чего получают соответствующие третичные амины с выходами 28,5 и 5,4%, соответственно.

Таблица

Результаты аминирования изопрена и *n*-винилтолуола в присутствии лития и калия

Продукты реакции	Щелочной металл/ время в часах	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	Температура плавления пикрата в °C
$(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	Li/5	25,5	42—46/13	$C_9H_{19}N$	1,4385	97—98
$(C_2H_5)_2NLi$	Li/5	70	—	$C_4H_{10}NLi$	—	—
$*(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	Li/5	5,4	42—46/13	$C_9H_{19}N$	1,4385	97—98
$(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	K/6	74	42—46/13	$C_9H_{19}N$	1,4385	97—98
$(CH_3)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	K/5,5	88	116—119/680	$C_7H_{15}N$	1,4290	100—101
$(C_4H_9)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	K/8,5	53	100—105/13	$C_{13}H_{27}N$	1,4462	—
$(C_4H_9)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	Na/3,5	72	85/5	$C_{13}H_{27}N$	1,4462	—
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	Li/5	41	120—121/13	$C_{13}H_{21}N$	1,4991	99—100
$** (C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	Li/5	66	120—121/13	$C_{13}H_{21}N$	1,4991	99—100
$(C_2H_5)_2NLi$	Li/5	70	—	$C_4H_{10}NLi$	—	—
$*(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	Li/5	28,5	120—121/13	$C_{13}H_{21}N$	1,4991	99—100
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	K/1	55	120—121/13	$C_{13}H_{21}N$	1,4991	99—100
$(C_4H_9)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	K/5,5	42	161—162/8	$C_{17}H_{29}N$	1,4900	—

* Опыт проводился по [4].

** Опыт проведен при нагревании 66—70°.

В присутствии калия реакция аминирования изопрена и *n*-винилтолуола протекает довольно хорошо, но все же хуже, чем в присутствии натрия. Результаты аминирования изопрена, и *n*-винилтолуола в присутствии лития и калия приведены в таблице.

Все наши попытки осуществить аминирование изопрена и *n*-винилтолуола анилином и метиланилином в присутствии натрия, лития или калия, как на холоду, так и многочасовым нагреванием на кипящей водяной бане, не увенчались успехом.

Экспериментальная часть

Аминирование изопрена и *n*-винилтолуола диэтиламином в присутствии лития. Реакционная смесь, состоящая из 0,1 моля диэтиламина, 0,1 моля изопрена или *n*-винилтолуола и 0,014 г-ат. (0,1 г) лития перемешивалась. Через 5—10 минут весь литий исчезал, температура поднималась до 30° и в последующие 20 минут падала до комнатной. После пятичасового перемешивания смесь подвергалась перегонке. Данные приведены в таблице.

Аминирование изопрена и *n*-винилтолуола в присутствии каталитических количеств калия. 1-Диметиламино-3-метилбутен-2. 61,2 г (0,9 моля) изопрена и 0,5 г мелко нарезанного калия поместили в круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи диметиламина.

К перемешиваемой смеси при охлаждении льдом было подано 40,5 г (0,9 моля) сухого диметиламина с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднялась выше $+7^{\circ}\text{C}$. После подачи всего диметиламина реакционную смесь перемешивали еще 1 час. На следующий день перегонкой реакционной смеси получено 90 г (0,8 моля, 89%) 1-диметиламино-3-метилбутена с т. кип. $116-119^{\circ}/680\text{ мм}$, n_D^{20} 1,429, т. пл. пикрата $100-101^{\circ}$ [1].

1-Диэтиламино-3-метилбутен-2. Реакционная смесь, состоящая из 3,4 г (0,5 моля) изопрена, 23 г (0,5 моля) диэтиламина и 0,2 г мелконарезанного калия, перемешивалась в течение 6 часов. Через 20—30 минут температура смеси поднялась до $70-75^{\circ}$, смесь сильно закипела и для умеренного течения реакции временами приходилось охлаждать водой. Перегонкой получено 52 г (0,368 моля, 74%) 1-диэтиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. $42-46^{\circ}/13\text{ мм}$ n_D^{20} 1,4385 и т. пл. пикрата $97-99^{\circ}$ [1].

1-Дибутиламино-3-метилбутен-2. Опыт проведен аналогично предыдущему с той лишь разницей, что перемешивание продолжалось 8,5 часов, и с самого начала около 30 минут реакционная смесь нагревалась при $40-50^{\circ}$. Из 34 г (0,5 моля) изопрена, 65 г (0,5 моля) дибутиламина и 0,5 г мелконарезанного калия получено 52,65 г (0,267 моля, 53,4%) 1-дибутиламино-3-метилбутена-2 с т. к. $100-105^{\circ}/13\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4462, d_4^{20} 0,7965. Найдено M_{RD} 65,98, вычислено 65,7, Найдено %: С 79,69; Н 13,7, N 7,06. $C_{13}H_{27}N$. Вычислено %: С 79,18; Н 13,7; N 7,1.

*N,N-Диэтил-N-[β-(*n*-толил)этил]амин*. Опыт проводили аналогично предыдущему с той разницей, что реакционная смесь перемешивалась 1 час; при этом температура самопроизвольно поднялась до 78° . Из 7,3 г (0,1 моля) диэтиламина, 11,8 г (0,1 моля) *n*-винилтолуола и 0,2 г мелконарезанного калия получено 10,5 г (0,055 моля, 55%) *N,N*-диэтил-N-[β-(*n*-толил)этил]амин с т. кип. $120-121^{\circ}/13\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4991, и т. пл. пикрата $99-100^{\circ}$ [3].

*N,N-Дибутил-N-[β-(*n*-толил)этил]амин*. Опыт проводили аналогично предыдущему. Перемешивание продолжалось 5,5 часов. Из 11,8 г (0,1 моля) винилтолуола, 12,9 г (0,1 моля) дибутиламина и 0,2 г мелконарезанного калия получено 10,3 г (0,0417 моля, 41,7%) *N,N*-дибутил-N-[β-(*n*-толил)этил]амин с т. кип. $161-162^{\circ}/8\text{ мм}$, n_D^{20} 1,490 [3].

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

VII. ԻՉՈՊՐԵՆԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՏՈԼՈՒԼԻ ԱՄԻՆՈՒՄ ԻՔՐՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

Ի. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՌԵՔԵԼՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԵՅԱՆ

Ա. մ. Ի. ո. Ժ. ո. Ժ.

Հոգւածում նկարագրվում է իզոպրենի և վինիլտոլուոլի ամինումը լիթիումի և կալիումի ներկայությամբ: Պարզվել է, որ լիթիումի ներկայությամբ ամինում կամ չի կատարվում, կամ էլ ռեակցիայի պրոդուկտներն ստացվում են շատ ցածր ելքերով:

Մետաղական կալիումի ներկայությամբ այդ ռեակցիան ընթանում է քավարար, բայց ոչ ալնքան լավ, ինչպես նատրիումի ներկայությամբ:

Փորձերի արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Լիթիումի և կալիումի ներկայությամբ իզոպրենին կամ վինիլտոլուոլին անիլին կամ մեթիլանիլին միացնելու բոլոր փորձերը, ինչպես սառը պայմաններում, այնպես էլ եռացող ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելով, հաջողություն չունեցան:

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); 18, 161 (1965).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
4. K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan, A. Wenz, Lieb. Ann., 517, 64 (1934).