

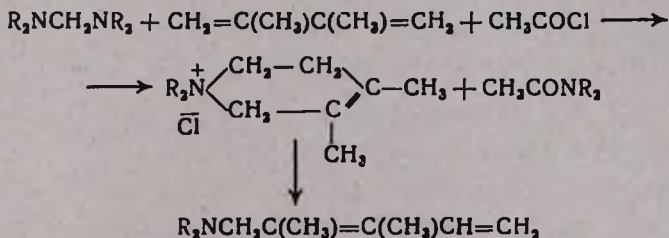
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. В. ГРИГОРЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Поступило 15 V 1968

В настоящем сообщении в круг исследований введены такие диены как 2,3-диметилбутадиен, липерилен и циклопентадиен.

Получение аминодиенов из 2,3-диметилбутадиена предложенным методом не вызывало сомнения, так как, по сообщению Бема с сотрудниками [2], α -хлорметиламины в своей иммониевой форме вступают в реакцию диенового синтеза с 2,3-диметилбутадиеном, образуя соответствующие тетрагидропиридиновые соли. И действительно, как показали наши опыты, в выбранных для изопрена условиях также легко протекает реакция и с 2,3-диметилбутадиеном. В результате получают соответствующие аминодиены с суммарным выходом 35—55%.



Следует отметить, что, как и в случае изопрена, нами не выделялись промежуточные продукты реакции: α -хлорамины и соответствующие тетрагидропиридиновые соли.

Нам не удалось так же успешно осуществить реакцию при применении пиперилена и циклопентадиена. В первом случае лишь после трехмесячного стояния реакционной смеси удалось получить 2-диэтиламиногексадиен-3,5 и то с суммарным выходом 7,5%. В случае

1-Диалкиламино

Структурная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}
$(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH=CH_2$	31,5	63/17	$C_9H_{17}N$	1,4821	0,8200
$(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH=CH_2$	54,3	80—82/12	$C_{11}H_{21}N$	1,4812	0,8256
$(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH=CH_2$	43	107/11	$C_{12}H_{21}N$	1,5079	0,8869
$(C_4H_9)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH=CH_2$	42	125—128/12	$C_{15}H_{29}N$	1,4760	0,8277
$(C_2H_5)_2NCH(CH_3)CH=CHCH=CH_2$	7,5	75—77/20	$C_{10}H_{19}N$	1,4700	0,8104

же цикlopentадиена реакция диенового синтеза происходит легко, о чем свидетельствует сильное разогревание реакционной смеси, однако получить соответствующий амин в мономерном виде нам пока не удалось из-за полимеризации последнего в условиях водно-щелочного расщепления.

Экспериментальная часть

1-Диалкиламино-2,3-диметилпентадиены-2,4. К реакционной смеси, состоящей из 0,3 моля бис-диалкиламинометана, 0,3 моля 2,3-диметилбутадиена и 50 мл дихлорметана в атмосфере азота, при охлаждении льдом медленно прикапывается 0,3 моля хлористого ацетила в 25 мл дихлорметана. На следующий день реакционная смесь нагревается при 55—60° в течение 6 часов. После отгонки дихлорметана остаток промывается эфиром (из последнего перегонкой выделяется диалкилацетамид) и подвергается щелочному расщеплению под действием двойного мольного количества 25%-ного водного раствора едкого натра при 100—110°. Результаты приведены в таблице.

В ИК спектрах, полученных этим путем аминов, найдены валентные колебания —(C=C) сопряженного диена 1595 и 1650 $см^{-1}$.

Н
C—H (в C=CH₂) 3015 и 3090 $см^{-1}$ и деформационные колебания C—H (в CH=CH₂) 905—910 и 990 $см^{-1}$.

2-Диэтиламиногексадиен-3,5 получен по аналогии с вышеприведенными, с той лишь разницей, что реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение трех месяцев.

Взаимодействие бис-диэтиламинометана с хлористым ацетилом и цикlopentадиеном. Из 31,6 г (0,2 моля) бис-диэтиламинометана, 15,7 г (0,2 моля) хлористого ацетила и 13,2 г (0,2 моля) цикlopentадиена получено 19,2 г (0,167 молей, 83,5%) N,N-диэтилацетамида с т. кип. 73° (13 мм), n_D^{20} 1,4417 и 10,5 г (0,07 моля, 35%) полимера темно-коричневого цвета. Найдено %: C 79,00; H 11,20; N 9,30. (C₁₀O₁₇N)_n. Вычислено %: C 79,47; H 11,25; N 9,27.

Таблица

пентадиены-2,4

MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. пик- рата, °C	Молекуляр- ная формула	Анализ, %	
найде- но	вычислено	С		Н		N				N	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			найде- но	вычис- лено
48,33	46,47	77,09	77,69	11,50	12,23	10,33	10,07	103	C ₁₅ H ₂₂ N ₄ O ₇	15,00	15,22
57,47	56,00	78,95	79,04	12,35	12,56	8,35	8,38	88—89	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ O ₇	14,50	14,50
60,15	58,42	80,50	80,45	12,25	12,29	7,50	7,82	163	C ₁₈ H ₂₆ N ₄ O ₇	14,06	13,73
75,99	74,48	80,60	80,71	13,13	13,00	6,74	6,28	—	—	—	—
52,67	51,38	78,03	77,43	12,36	12,45	9,75	9,15	—	—	—	—

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, ЖОрХ, 6, 20, 931 (1968).
2. H. Böhm, K. Hartke, A. Müller, Chem. Ber., 96, 607 (1967).