

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.1+547.333

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

ХИИ. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ В ЕНАМИНЫ
 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

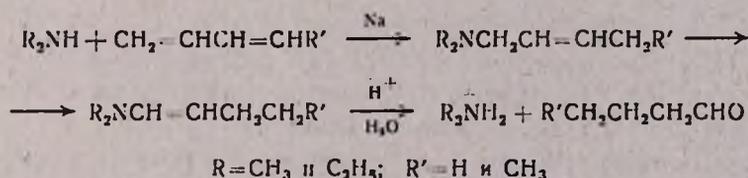
Поступило 13 V 1971

Показано, что при аминировании бутадиена-1,3 и пиперилена диметил- и диэтиламинами наряду с продуктом 1,4-присоединения получаются также продукты изомеризации—соответствующие енамины. Последние образуются и при взаимодействии β,γ -непредельных аминов со щелочными металлами.

Табл. 2, библиограф. ссылки 12.

Было показано, что при аминировании изопрена диметиламиноом без охлаждения наряду с нормальным продуктом реакции—1-диметиламино-3-метилбутеном-2 получается и соответствующий енамин—1-диметиламино-3-метилбутен-1 [1]. Предполагалось, что последний является результатом изомеризации первоначального продукта 1,4-присоединения. В подтверждение было доказано, что 1-диметиламино-3-метилбутен-2 при нагревании с каталитическим количеством натрия действительно изомеризуется в енамин [1].

В продолжение этих исследований показано, что реакция изомеризации имеет место и при аминировании бутадиена-1,3 и пиперилена диметил- и диэтиламинами:



Данные по аминированию изопрена, бутадиена-1,3 и пиперилена приведены в таблице 1.

Данные таблицы 2, в которой приведены результаты изомеризации β,γ -непредельных аминов под действием щелочных металлов, показывают влияние N-алкильных заместителей, а также температуры реакции,

времени взаимодействия и количества натрия на ход изомеризации. Сравнение результатов опытов 5 и 6 показывает, что натрий и калий примерно одинаково катализируют эту реакцию, а литий—намного хуже.

Тот факт, что амины, содержащие бутен-2-ильную группу, изомеризуются намного легче, чем соответствующие амины, содержащие 3-метилбутен-2-ильную группу, наводит на мысль о том, что мы имеем дело с реакцией прототропной аллильной изомеризации, протекающей под действием сильных оснований [2—4]. Однако с этой точки зрения на первый взгляд непонятно, почему в изученных условиях *N,N*-диалкил-*N*-аллиламины не изомеризуются, хотя известно, что их изомеризация имеет место при комнатной температуре под действием *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде [5,6].

Это кажущееся несоответствие можно, по-видимому, объяснить, если принять, что енамины в наших условиях образуются не под действием натрия, а под действием продукта присоединения последнего к кратной связи амина или диена [7].

Факт легкой изомеризации 1-диалкиламинобутенов-2 навел нас на мысль, что при изомеризации 1-диалкиламинобутинов-2 в 1-диалкиламинобутины-3 под действием натрия [8,9], наряду с продуктом гидрирования исходного амина, 1-диалкиламинобутеном-2, следует искать и продукт изомеризации последнего. И действительно, нами показано, что продукты реакции содержат значительные количества енамина.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметиламина с пипериленом. 136 г пиперилена, 112,5 г диметиламина, 500 мл абсолютного эфира и 1 г натрия при охлаждении льдом перемешивали в течение 10 часов. Получено 181 г смеси амина и енамина с т. кип. 115—120°/680 мм; n_D^{20} 1,4250. Мол. вес. по титрации—112,5—113. Обработкой этой смеси соляной кислотой получено 18,6 г валерианового альдегида с т. кип. 96—98°/680 мм; d_4^{20} 0,8130; n_D^{20} 1,3961; MR_D 25,42, вычислено 25,3. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 95° [10]. Из солянокислого слоя подщелочением получено 125 г 1-диметиламинопентена-2 с т. кип. 118—120°/680 мм. n_D^{20} 1,4241 [11]. При проведении опыта без растворителя, пропускаем диметиламина в пиперилен с охлаждением или без охлаждения также получается смесь амина и енамина (табл. 1).

В некоторых случаях при кислотном гидролизе смеси аминов, наряду с валериановым альдегидом, получается и продукт кротоновой конденсации с т. кип. 97—98°/16 мм; d_4^{20} 0,8630; n_D^{20} 1,4535; MR_D 48,28; вычислено 47,92. Найдено %: С 78,30; Н 11,81. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 77,92; Н 11,68. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 122°. Найдено %: N 16,63. $C_{16}H_{22}N_4O_7$. Вычислено %: N 16,76.

Аминирование бутадиена-1,3 и изопрена проводилось аналогично. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аминирование диеновых углеводородов в присутствии натрия

Амин и диеновый углеводород	Продолжительность реакции, часы	Температура реакционной смеси, °С	Общий выход продуктов реакции, %	Количество энамина, %
1. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$	5	20–45*	80,0	50,0
2.	6	20–38*	70,0	40,0
3.	7	4	80,0	—
4. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$	2	10	88,1	—
5. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2$	15	комн.	74,3	45,6
6. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_3$	4	20–60*	84,4	26,0
7. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_3$	3	20–25*	82,8	4,7

* Опыт проводили без охлаждения.

Таблица 2

Изомеризация β,γ -непредельных аминов (по 0,1 моля исходного амина, не содержащего энамина) в присутствии щелочных металлов

А м и н	Температура реакционной смеси, °С	Количество Na, г	Время, часы	Выход смеси аминов, %	Выход энамина, %
1. $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	60	0,1	5	92,0	20,0
2.	80	0,1	5	86,0	44,0
3.	100	0,1	5	84,0	54,5
4.	100	0,1 (Li)	4,5	86,0	6,0
5.	107–108	0,1 (K)	3	62,8	57,3
6.	110	0,1	3	80,0	60,0
7.	116	0,5	5	74,0	67,2
8. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	100	0,1	5	93,9	3,5
9.	120	0,1	5	77,7	28,5
10.	130	0,1	5	80,5	29,6
11. $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$	70	0,1	5	75,6	45,0
12.	80	0,1	5	70,0	62,8
13.	90	0,1	5	66,6	65,7
14.	70	0,1	5	93,6	35
15.	90	0,1	5	90	57,3
16.	90	0,1	8,5	95	66,7
17. $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	90	0,1	3	73,5	—
18. $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$	90	0,1	5	75,7	—
19. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	110	0,4	5	74	—

Изомеризация β,γ -непредельных аминов в енамины. 0,1 моля амина и 0,1 г мелко нарезанного натрия нагревали при непрерывном перемешивании. Реакционную смесь отгоняли, в отгоне количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина определяли процентное содержание енамина [12]. Данные приведены в табл. 2.

В отдельных случаях для подтверждения правильности этого метода смесь аминов обрабатывали соляной или серной кислотой и неизмененный амин и продукты гидролиза енамина (вторичный амин и альдегид) выделяли в индивидуальном виде.

β,γ -ՉԶԱԳԵՑԱՍ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԵՆՆԵՐ

XIII. ԱՎԱԿՐԱԿԱՆ ՄԵՏԱԴՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՍՐ β,γ -ՉԶԱԳԵՑԱՍ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԷՆԱՄԻՆՆԵՐԻ

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

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց է տրվել, որ դիմեթիլ- և դիսեթիլամիններով բուտադիեն- 1,3-ը և պրիպերիլենն ամինիկիս բացի 1,4- միացումից տեղի ունի նաև իզոմերացման և ակացիա՝ համապատասխան էնամինների զոյացումով: Տարբեր կառուցվածք ունեցող ամինների իզոմերացումը հանգեցրել է այն եղրակացություն, որ տեղի ունի պրոտոտրոպ ալիլալիս վերափոխվողրում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян Арм. хим. ж., 20, 275 (1967).
2. F. Asinger, B. Fell, P. Kruges, Chem. Ber., 99, 1737 (1966).
3. H. Pines, H. E. Eschtazi, J. Am. Chem. Soc., 77, 6314 (1955); H. Pines, J. A. Vesely, V. N. Jpatteft, J. Am. Chem. Soc., 77, 347 (1955).
4. И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, ДАН СССР 108, 473 (1956).
5. C. C. Price, W. H. Snyder, Tetrahedron Letters, 1962, 69.
6. J. Sauer, H. Pruhl, Tetrahedron Letters, 1966, 2863.
7. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж. (в печати).
8. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Варганян, ДАН Арм. ССР, 19, 83 (1954).
9. А. Т. Бабаян, Н. Г. Варганян, ЖОХ, 28, 2789 (1956)
10. Allen, J. Am. Chem. Soc., 52, 2957 (1930).
11. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж. 20, 423 (1967).
12. Губен-Вейль, «Методы органической химии, методы анализа» Госхимиздат, Москва, 1963, стр. 452.