



Определение сравнительной реакционной способности аминов и олефинов в реакциях аминирования  
 (соотношение исходных компонентов 1:1:1)

№ опыта	Исходные соединения (процентное содержание после реакции)	Полученные продукты					
		Структурная формула	выходы, %	т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	т. пл. пикрата, °C	литра- тура
1*	$(C_2H_5)_2NH + CH_2=CHPh + CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$ (37) (47)	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Ph$ $(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	62 30,4	120—122/22 45—47/10	1,4968 1,4370	95 98	[3] [2]
2*	$(CH_2)_3NH + CH_2=CHPh + CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$ (10) (70)	$(CH_2)_3NCH_2CH_2Ph$ —	87,8	98—100/2	1,5205	141—142	[4]
3*	$(C_4H_9)_2NH + CH_2=CHPh + CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$	$(C_4H_9)_2NCH_2CH_2Ph$ $(C_4H_9)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	60,5 26,3	115—116/2 85—88/2	1,4888 1,4495	— —	[4] [5]
4*	$(C_2H_5)_2NH + CH_2=CHC_6H_4CH_3 + CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4CH_3$ $(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	40 32,6	118—120/10 154—157/680	1,4990 1,4371	99—100 98	[6]
5*	$C_3H_7NHCH_2CH_2Ph + C_3H_7NHCH_2CH=C(CH_3)_2 + CH_2=CHPh$ (56) (35)	$C_3H_7N(CH_2CH_2Ph)_2$ $C_3H_7N(CH_2CH_2Ph)(CH_2CH=C(CH_3)_2)$	40 49,3	147—150/1 114—116/2	1,5350 1,5010	— —	[1] [1]
6*	$(C_2H_5)_2NH + (CH_2)_3NH + CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$ (85) (5)	$(CH_2)_3NCH_2CH=C(CH_3)_2$ $(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$	89,5 7,8	186—189/680 153—156/680	1,4695 1,4372	143 98	[2]
7*	$(C_2H_5)_2NH + (CH_2)_3NH + CH_2=CHPh$ (92) (7)	$(CH_2)_3NCH_2CH_2Ph$	88,8	98—100/1	1,5205	—	
8	$(C_2H_5)_2NH + (CH_2)_3NH + CH_2=CHCN$ (89) (17,6)	$(CH_2)_3NCH_2CH_2CN$ $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CN$	81,8 7,9	119—120/20 100—102/29	1,4675 1,4338	— —	[7] [8]
9	$(C_4H_9)_2NH + CH_2=CHCN + CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ (18) (17) (85)	$(C_4H_9)_2NCH_2CH_2CN$	79	87—90/2	1,4398	—	[7]
10	$(CH_2)_3NH + CH_2=CHCN + CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ (22) (26) (86)	$(CH_2)_3NCH_2CH_2CN$	72,5	119—120/20	1,4675	—	
11	$(C_2H_5)_2NH + CH_2=CHCN + CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ (9) (92)	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CN$	80	100—102/29	1,4338	—	[8]
12	$(C_2H_5)_2NH + CH_2=CHCN + CH_2=CHCOOCH_3$	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CN$	88	95—97/26	1,4338	—	
13	$(C_2H_5)_2NH + CH_2=CHCOOCH_3 + CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2COOCH_3$	80	175—178/680	1,4274	—	[8]

\* Реакция проведена в присутствии натрия.

текает за счет стирола, который намного активнее изопрена (опыты 1—3). Введение в *пара*-положение стирола метильной группы увеличивает электронную плотность у метиленового углерода, из-за чего активность *p*-метилстирола мала и приблизительно равна активности изопрена (опыт 4).

Как и следовало ожидать, в реакции некаталитического аминирования акрилонитрил, метилакрилат и метилметакрилат по активности располагаются в следующей последовательности:



Этот ряд находится в соответствии с общепринятым механизмом нуклеофильного присоединения аминов к олефинам.

Данные опыта 5 показывают, что активности *N*-пропил-*N*- $\beta$ -фенилэтил- и *N*-пропил-*N*-(3-метилбутен-2-ил) аминов приблизительно одинаковы. В отличие от этого, в реакциях каталитического и некаталитического аминирования пиперидин по активности намного превосходит диэтиламин.

Полученные данные полностью согласуются с вышеприведенным механизмом внутримолекулярного протонирования.

### Экспериментальная часть

*Каталитическое аминирование эквимолекулярной смеси диена и активированного олефина различными аминами.* Смесь 0,1 моля диена, 0,1 моля олефина, 0,1 моля вторичного амина и 0,2 г натрия перемешивалась до прекращения саморазогревания. Результаты приведены в таблице (опыты 1—4).

В случае электрофильных олефинов (акрилонитрил, метакрилат, метилметакрилат) реакция осуществляется не каталитически, а простым стоянием реакционной смеси в течение нескольких дней (опыты 9—13).

*Каталитическое аминирование диена или олефина эквимолекулярной смесью различных вторичных аминов.* Смесь эквимолекулярных количеств двух различных вторичных аминов (по 0,1 молю), 0,1 моля диена (или олефина) и 0,1 г натрия перемешивалась до прекращения саморазогревания. Результаты приведены в таблице (опыты 5—7).

В случае акрилонитрила реакция осуществляется не каталитически, а простым стоянием реакционной смеси в течение нескольких дней (опыт 8).

## β,γ-ՉՁԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

XI. ԱՄԻՆԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐՈՒՄ ԳԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱԿՏԻՎԱՑԱԾ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻՈՆՈՒՆԱԿՈՆԹՅՈՒՆԸ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է ստիրոլի, վինիլտոլուոլի և իզոպրենի համեմատական ռեակցիոնունակությունը կատալիտիկ ամինացման ռեակցիաներում, ինչպես նաև ակրիլոնիտրիլի, մեթիլակրիլատի և մեթիլմեթակրիլատի ռեակցիոնունակությունը ոչ կատալիտիկ ամինացման ռեակցիաներում: Ստացված արդյունքները հաստատում են առաջնային ամիններով դիենների ամինացումից երրորդային ամինների առաջացման մեր կողմից առաջարկված ներմոլեկուլային պրոտոնացման մեխանիզմը:

## SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XI. ON THE COMPARATIVE REACTIVITY OF OLEFINS AND AMINES IN AMINATION REACTIONS

G. T. MARTIROSIAN, A. Ts. KAZARIAN, E. A. GRIGORIAN and  
A. T. BABAYAN

Both catalytic and non-catalytic amination reactions of a number of olefins have been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ա. Ս. Կազարյան, Զ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, *ЖОрХ*, 6, 446 (1970).
2. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Զ. Ա. Գրիգորյան, *Изв. АН Арм. ССР*, ХН, 16, 31 (1963).
3. J. Braun, *Ber.*, 43, 3211 (1910).
4. R. Wegler, G. Pieper, *Chem. Ber.*, 83, 1 (1950).
5. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Զ. Մ. Արաքելյան, Ա. Թ. Բաբայան, *Арм. хим. ж.*, 20, 518 (1967).
6. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Զ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, *Арм. хим. ж.*, 20, 420 (1967).
7. F. Whitmore, H. Mosher, R. Adams, R. Taylor, E. Chapin, C. Welsel, W. Ianko, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 725 (1944).
8. И. Н. Назаров, Р. И. Кругликова, *ЖОХ*, 27, 346 (1957).