

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.333

СИНТЕЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

ХІІ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ГРУППУ, С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. КАЗАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 IV 1971

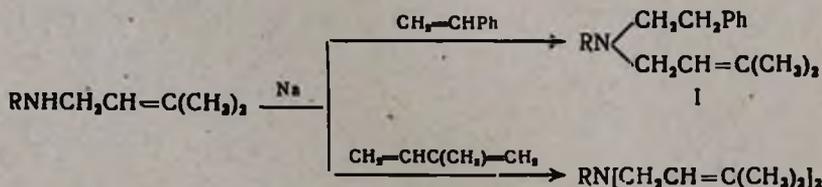
Изучено аминирование изопрена и стирола вторичными аминами, содержащими β,γ -непредельную группу. В случае *N*-алкил-*N*-(3-метилбутен-2-ил)аминов образуются соответствующие третичные амины. При применении *N*-алкил-*N*-аллиламинов последние изомеризуются в енамины и имины; далее происходит β -с-алкилирование, приводящее к иминам сполна алкилированного пропионового альдегида. В случае *N*-метил-*N*-кродиламина в основном имеет место реакция *N*-алкилирования.

Библ. ссылок 3.

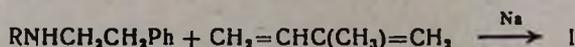
В ряде сообщений было показано, что аминирование диенов и активированных олефинов [1,2] алифатическими и гетероциклическими вторичными аминами в присутствии натрия протекает гладко, приводя к соответствующим третичным аминам с хорошими выходами.

С целью синтеза полностью несимметричных третичных аминов изучена реакция смешанных вторичных аминов, содержащих β,γ -непредельную группу, с изопреном и стиролом.

При взаимодействии *N*-алкил-*N*-(3-метилбутен-2-ил)аминов с изопреном и стиролом получены исключительно продукты *N*-алкилирования—соответствующие третичные амины:

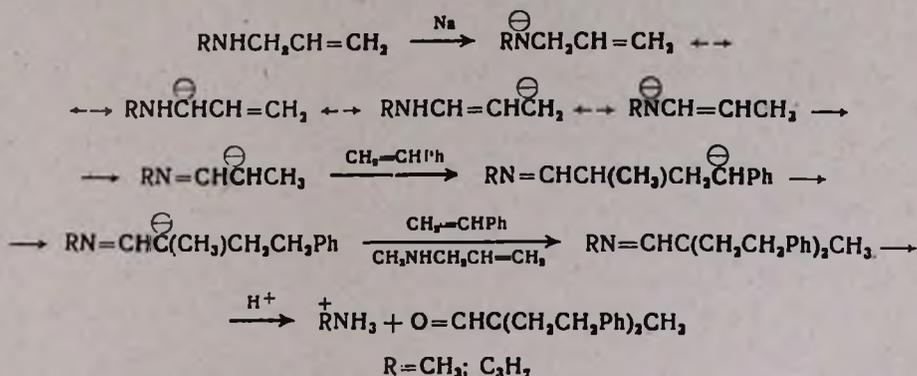


Амины строения I получены и взаимодействием *N*-алкил-*N*-(β -фенил-этил) аминов с изопреном:

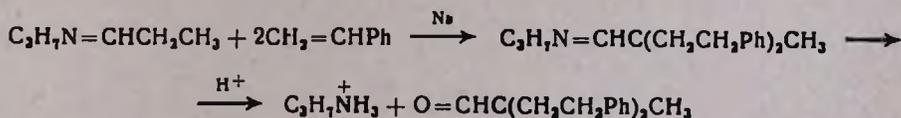


Можно было ожидать, что при аминировании стирола N-алкил-N-аллиламины также будут иметь место азоталкилирование с образованием N-алкил-N-аллил-N-(β-фенилэтил) аминов. Однако результаты оказались весьма неожиданными. При взаимодействии метилаллиламина со стиролом в присутствии натрия происходит бурная экзотермическая реакция. Нормальный продукт реакции-N-метил-N-аллил-N-β-фенилэтил-амин получается с небольшим выходом. В качестве основного продукта реакции получается высококипящий имин состава C₂₀H₂₅N, кислотный гидролиз которого приводит к альдегиду состава C₁₉H₂₂O. Тот факт, что при многочасовом нагревании со спиртовой или водной щелочью этот альдегид не изменяется, свидетельствует об отсутствии α-водородных атомов.

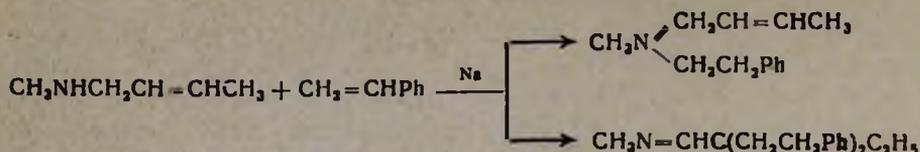
Имин аналогичного строения и тот же самый альдегид получены и взаимодействием N-пропил-N-аллиламина со стиролом. Образование указанных продуктов нам представляется схемой, включающей изомеризацию алкилаллиламина в енамин и имин с последующим C-алкилированием:



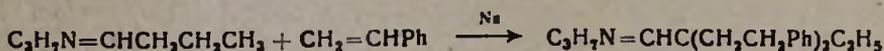
В подтверждение этого показано, что к идентичным результатам приводит и взаимодействие готового пропилиденпропилимина со стиролом в присутствии натрия:



Исходя из того факта, что N-алкил-N-(3-метилбутен-2-ил) амины реагируют нормально, а соответствующие аллиламины почти полностью изомеризуются, было интересно проверить поведение вторичных аминов, содержащих кротильную группу. С этой целью, исходя из метилди-β-цианэтиламина и хлористого кротила, по прописи [3] синтезировали N-метил-N-кротиламин и ввели его во взаимодействие со стиролом. В качестве основного продукта реакции с 81% выходом получился нормальный продукт N-алкилирования. Наряду с этим с 6% выходом получен и соответствующий имин:



Аналогичный имин получен также из бутилиденпропиламина и стирола:



Смешанные пробы 2,4-динитрофенилгидразонов из иминов, полученных обоими путями, не дают депрессии температуры плавления.

Экспериментальная часть

N-Метил-*N,N*-ди(3-метилбутен-2-ил)амин. Смесь 4,95 г (0,05 моля) *N*-метил-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амина, 3,4 г (0,05 моля) изопрена и 0,1 г Na перемешивали до прекращения саморазогревания. Получили 6,6 г (79%) *N*-метил-*N,N*-ди(3-метилбутен-2-ил)амина с т. кип. 82—83°/19 мм; n_D^{20} 1,4560; пикрат τ . пл. 66° [1].

N-Пропил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин. Смесь 4,89 г (0,03 моля) *N*-пропил-*N*-(β -фенилэтил)амина, 2,08 г (0,03 моля) изопрена и 0,1 г Na при перемешивании нагревали до достижения температуры смеси 70°. Получили 4,7 г (67,8%) *N*-пропил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амина с т. кип. 114—116°/2 мм; d_4^{20} 0,8956; n_D^{20} 1,4989; M_R 75,69, вычислено 75,96. Найдено %: С 83,20; Н 10,71; N 6,92; М 230,9. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено %: С 83,11; Н 10,82; N 6,76; М 231.

Этот же амин с 65,5% выходом получен и из *N*-пропил-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амина и стирола.

N-Бутил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амин. Аналогично предыдущему, из 9,91 г (0,056 моля) *N*-бутил-*N*-(β -фенилэтил)аминна, 3,8 г (0,056 моля) изопрена и 0,1 г Na получили 7,2 г (52,1%) *N*-бутил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амина с т. кип. 135—136°/2 мм; d_4^{20} 0,8873; n_D^{20} 1,5000; M_R 81,21, вычислено 80,57. Найдено %: С 82,77; Н 11,25; N 6,03; М 246. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}$. Вычислено %: С 83,26; Н 11,02; N 5,71; М 245.

Этот же амин с 72,8% выходом получили и из *N*-бутил-*N*-(3-метилбутен-2-ил)амина и стирола.

Взаимодействие N-метил-N-аллиламина со стиролом. Смесь 7,1 г (0,1 моля) *N*-метил-*N*-аллиламина 10,4 г (0,1 моля) стирола и 0,1 г Na перемешивали. Через 5—8 минут началась бурная реакция и температура реакционной смеси поднялась до 125°. После окончания экзометрического процесса перегонкой получили 6,3 г (36,2%) *N*-метил-*N*-(β -фенилэтил)-*N*-аллиламина с т. кип. 94—96°/4 мм; d_4^{20} 0,9275; n_D^{20} 1,5140; M_R 56,80, вычислено 57,49. Найдено %: С 82,98; Н 9,70; N 8,24; М 179. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$. Вычислено %: С 82,28; Н 9,71; N 8,00; М 175.

Пикрат т. пл. 138°. Найдено %: N 16,06. $C_{18}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 15,73. В ИК спектре амина имеются полосы поглощения в области 995, 1636, 3104 $см^{-1}$, характерные для $>C=CH_2$ группы.

6,6 г (45,9%) N-метил-2,2-ди(β-фенилэтил)-пропионимины с т. кип. 174—176°/1 мм; т. пл. 41°; n_D^{20} 1,5470. Найдено %: C 86,35; H 8,93; N 4,95. $C_{20}H_{22}N$. Вычислено %: C 86,00; H 8,96; N 5,02. В ИК спектре имеется полоса поглощения в области 1660 $см^{-1}$, характерная для C=N-связи. 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 152°. Найдено %: C 67,38; H 6,67; N 12,82. $C_{23}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: C 67,26; H 5,83; N 12,55.

При мольном отношении амина к стиролу 1:2, температура смеси достигает 175°. Из 10,65 г (0,15 моля) метилаллиламина, 31,2 г (0,3 моля) стирала и 0,1 г Na получили 1,3 г (4,9%) N-метил-N-(β-фенилэтил)-N-аллиламина и 28,2 г (67,1%) N-метил-2,2-ди(β-фенилэтил)-пропионимины.

20 г (0,0716 моля) этого имина обрабатывали 12 мл 35%-ной соляной кислоты. Экстрагированием эфиром получили 15,3 г (80,3%) α,α-ди(β-фенилэтил)пропиональдегида с т. кип. 181—182°/2 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,5494; M_{RD} 82,93, вычислено 82,65, т. пл. 35—36°. Найдено %: C 85,84; H 8,20. $C_{19}H_{22}O$. Вычислено %: C 85,74; H 8,21. 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 152°. В ИК спектре обнаружены полосы

поглощения в области 1715, 2700 $см^{-1}$, характерные для $-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ группировки. Альдегид при 15-часовом нагревании с 15%-ной водной или спиртовой щелочью на кипящей водяной бане не изменяется. При взаимодействии бензольного раствора альдегида с метиламином с 72,3% выходом получили исходный имин.

Взаимодействие N-пропил-N-аллиламина со стиролом. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 3,59 г (0,0363 моля) N-пропил-N-аллиламина, 7,55 г (0,0726 моля) стирола и 0,1 г Na получили 8,3 г (74,5%) N-пропил-2,2-ди(β-фенилэтил)пропионимины с т. кип. 192—194°/2 мм; d_4^{20} 0,9613; n_D^{20} 1,5333; M_{RD} 99,17, вычислено 99,59. Найдено %: C 86,02; H 9,52; N 5,00. $C_{22}H_{22}N$. Вычислено %: C 85,99; H 9,44; N 4,56. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 152° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-ДНФГ, полученным в предыдущем опыте.

Взаимодействие N-пропилпропионимины со стиролом. Опыт проводили аналогично предыдущему. Температура реакционной смеси поднималась до 155°. Из 9,9 г (0,1 моля) N-пропилпропионимины, 20,8 г (0,2 моля) стирола и 0,1 г Na получили 14 г (45,6%) N-пропил-2,2-ди(β-фенилэтил)пропионимины с т. кип. 192—194°/2 мм; n_D^{20} 1,5345. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 152°.

При проведении реакции в бензоле (перемешивание при 76° 3—4 часа) выход 71,6%.

N-Метил-*N*-кротиламин. Смесь 13,7 г (0,1 моля) метилди(β-цианэтил)амина и 9,05 г (0,1 моля) хлористого кротила оставляли на 4 дня. Аммониевую соль промывали эфиром и обрабатывали водной щелочью. Получили 11 г (74,6%) *N*-метил-*N*-кротил-*N*-(β-цианэтил)амина с т. кип. 75—76°/3 мм; d_4^{20} 0,8725; n_D^{20} 1,4540; MR_D 42,82, вычислено 42,43. Найдено %: С 68,87; Н 10,52; N 20,00. $C_8H_{14}N_2$. Вычислено %: С 69,58; Н 10,14; N 20,28. Пикрат, т. пл. 136°. Найдено %: С 46,03; Н 5,05; N 19,23. $C_{14}H_{17}N_5O_7$. Вычислено %: С 45,77; Н 4,63; N 19,07.

10 г этого амина и 0,3 г порошкообразного едкого кали нагревали при 120—130°. Получили 4 г (65,5%) *N*-метил-*N*-кротиламина с т. кип. 92—94°/680 мм; d_4^{20} 0,7674; n_D^{20} 1,4270; MR_D 28,42, вычислено 28,42. Найдено %: С 69,93; Н 12,98; N 16,05. $C_5H_{11}N$. Вычислено %: С 70,58; Н 12,96; N 16,45. Пикрат, т. пл. 104. Найдено %: N 17,67. $C_{11}H_{14}N_4O_7$. Вычислено %: N 17,83.

Взаимодействие N-метил-N-кротиламина со стиролом. Смесь 11,6 г (0,137 моля) *N*-метил-*N*-кротиламина, 28,5 г (0,274 моля) стирола, 40 мл бензола и 0,1 г Na кипятили в течение 3—4 часов. Получили: 21,1 г (81,4%) *N*-метил-*N*-кротил(β-фенилэтил)амина с т. кип. 85—86°/1 мм; d_4^{20} 0,9078; n_D^{20} 1,5080; MR_D 62,06, вычислено 62,10. Найдено %: С 82,73; Н 10,10; N 7,48. $C_{13}H_{19}N$. Вычислено %: С 82,54; Н 10,05; N 7,41. Пикрат, т. пл. 120°. Найдено %: N 13,31. $C_{19}H_{23}N_4O_7$. Вычислено %: N 13,39.

2,5 г (6,2%) *N*-метил-2,2-ди(β-фенилэтил)бутираламина с т. кип. 182—184°/1 мм; d_4^{20} 0,9754; n_D^{20} 1,5470; MR_D 95,25, вычислено 94,97. Найдено %: С 85,69; Н 9,78; N 4,96. $C_{21}H_{27}N$. Вычислено %: С 86,00; Н 9,21; N 4,74. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 133°. Найдено %: С 67,80; Н 6,12; N 12,35. $C_{16}H_{23}N_4O_7$. Вычислено %: С 67,82; Н 6,08; N 12,17.

Взаимодействие N-пропилбутираламина со стиролом. Смесь 5,65 г (0,05 моля) *N*-пропилбутираламина, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 55 мл бензола и 0,1 г Na кипятили в течение 4 часов. Получили 13,1 г (81,6%) *N*-пропил-2,2-ди(β-фенилэтил)бутираламина с т. кип. 194—196°/1 мм; d_4^{20} 0,9652; n_D^{20} 1,5353; MR_D 103,59, вычислено 105,95. Найдено %: С 85,70; Н 9,84; N 4,91. $C_{23}H_{31}N$. Вычислено %: С 85,98; Н 9,65; N 4,36. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 133° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном из предыдущего опыта.

β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ՈՒ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

XII. β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱՄ ԿՄԲԵՐ ՊԱՐՈՆԱԿՈՂ ԵՐԿՐՈՂՄԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐԱՅԻՆ ՕՆԻՆՆԵՐԻ ՉԵՑ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է իզոպրենի և ստիրոլի ամինափորոմը β,γ-չհագեցած խմբեր պարունակող երկրորդային ամիններով՝ Ցույց է տրված, որ 3-մեթիլ-

րուտեն-2-ի խումբ յարունակող ամինների դեպքում ռեակցիան ընթանում է հարթ և ստացվում են համապատասխան երրորդային ամինները:

N-ալիլամինների դեպքում տեղի է ունենում ալիլ խմբի իզոմերացում՝ համապատասխան ենամինի և իմինի առաջացմամբ և ապա β -C-ալիլում:

Ստացված են ալիլիված պրոպիոնաթթվի խմիններ: N-մեթիլ-N-կրոտիլ-ամինի դեպքում կատարվում է N-ալիլում: Համապատասխան խմինն ստացվում է շատ ցածր ելքով:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF β,γ -UNSATURATED AMINES

XII. INTERACTION OF ELECTROPHILIC OLEFINS WITH SECONDARY AMINES, CONTAINING AN UNSATURATED GROUP

G. T. MARTIROSIAN, A. C. KAZARIAN and A. T. BABAYAN

Amination of isoprene and styrene by secondary amines, containing a β,γ -unsaturated group has been studied.

In the case of N-alkyl-N-(3-methylbutene-1-yl)amines corresponding tertiary amines are formed. In the case of N-alkyl-N-allylamines initially formed tertiary amines isomerise into enamines and imines. Further β -C-alkylation occurs, with results in the formation of imines of the fully alkylated propionaldehyde. In the case of N-methyl-N-crotylamine N-alkylation reaction occurs.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР ХН 16, 31 (1963); Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 517 (1964); 18, 161 (1965).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 20, 420; 423 (1967);
3. Д. В. Григорян, А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян ЖОРХ, 6, 1390 (1970).