

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ γ,γ -ДИМЕТИЛАЛЛИЛАМИНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТРИБУТИЛБОРАНА

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН, С. М. МАРҚАРЯН
 и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

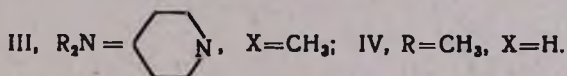
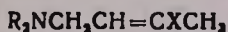
Поступило 26 IV 1972

Найдено, что амины, содержащие γ,γ -диметилаллильную группу, при взаимодействии с трибутилбораном изомеризуются в соответствующие енамины. Реакция может быть успешно осуществлена и в присутствии каталитических количеств трибутилборана.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было найдено, что диметил- γ,γ -диметилаллиламин (I) при нагревании с эквимольным количеством трибутилборана в течение 15 час. при 150° частично ($\sim$ на 20%) изомеризуется в соответствующий енамин [1].

В настоящей работе установлено, что увеличение продолжительности нагревания приводит к увеличению выхода продукта изомеризации. Так, при нагревании реакционной смеси в течение 30 час. выход енамина достигает 60%. Эта же реакция имеет место и в случае аминов II—IV.

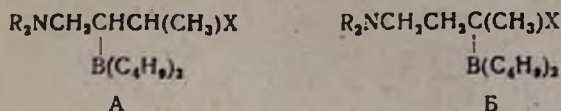


Последние, как и амин I, не образуют комплексов с трибутилбораном при комнатной температуре. При 30-часовом нагревании II—IV с трибутилбораном получаются соответствующие енамины с выходами 62; 50 и 10% соответственно.

Следует отметить, что изомеризация I имеет место и при 100° . Выход енамина составляет при этом 15—18%. Приблизительно 95% исходного трибутилборана без изменений возвращается обратно.

Обнаруженная изомеризация под действием трибутилборана представляется нам протекающей по одной из следующих схем, включающих в себя атаку трибутилборана по кратной связи амина:

Из реакционной смеси, полученной после нагревания аминов I и III с трибутилбораном, нами были выделены также высококипящие борсодержащие аминные продукты, соответствующие по данным элементного анализа и ИК спектров одной из нижеследующих структур.



Строение этих продуктов нами пока не выяснено. Амин А представляет собой продукт гидроборирования исходного амина, являющийся промежуточным при протекании реакции по схеме (б), амин же Б—продукт обратного гидроборирования. Хотя образование последнего затруднено электронными и стерическими факторами, по-видимому, внутримолекулярное координирование в пятичленный цикл может сделать его более вероятным.

Такой же продукт с выходом 25% был получен и в случае амина IV с кротильной группой. В ЯМР ^{11}B спектре вещества обнаружен сигнал $-4,1^*$ м. д., свидетельствующий о наличии бор-азотного комплекса.

Нам не удалось осуществить изомеризацию амина I под действием эфира трехфтористого бора и триаллилборана, обладающих большей по сравнению с трибутилбораном способностью к координированию. В обоих случаях были получены с хорошими выходами соответствующие комплексы по азоту—аминбораны.

Комплекс с трехфтористым бором—кристаллическое вещество с $\text{пл. } 47^\circ$, не изменяющееся на воздухе и при нагревании при 150° . Комплекс же с триаллилбораном при этой температуре разлагается, однако, может быть перегнан в вакууме без разложения. В ЯМР ^{11}B спектре комплекса при 80° обнаружен сигнал аминборана ($-2,5$ м. д.). Строение последнего установлено также кислотным гидролизом, приведшим к образованию пропилена и продукта гидратации диметил- γ,γ -диметилаллиламина—1-диметиламино-3-метил-3-оксибутана.

Не увенчалась успехом и попытка изомеризовать амин I под действием метилбората, комплексообразовательная способность которого, как известно, очень мала. Нагревание компонентов в течение 30 час. в этом случае не привело ни к каким изменениям; перегонкой они получены обратно с количественными выходами.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметил- γ,γ -диметилаллиламина (I) с эквимольным количеством трибутилборана. Смесь 11,1 г (0,061 моля) трибутилборана и 6,8 г (0,061 моля) амина I нагревалась при 150° в течение 30 час. Пе-

* В качестве эталона использовался эфир трехфтористого бора.

регонкой реакционной смеси получено 4,8 г (75%) смеси исходного амина с изомерным енамином, перегнавшейся при 30—35°/16 мм, n_D^{20} 1,4375. Из 0,3024 г смеси количественным осаждением получено 0,5633 г 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 120—120,5°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном изовалерианового альдегида. Выход енамина по гидразону 60%.

Получена также трудноразделимая перегонкой широкая фракция, перегнавшаяся при 85—115°, из которой 2-кратной перегонкой удалось выделить 5,5г (50%) трибутилборана с т. кип. 89—92°, n_D^{20} 1,4240. Дибутилборан в продуктах не обнаружен (ИК спектр, алкоголиз).

Гидролизом 4 г (0,0354 моля) смеси аминов нагреванием в течение часа на кипящей водяной бане с 30 мл (0,1065 моля) 13,5%-ной соляной кислоты и последующей отгонкой солянокислого раствора получено 1,8 г (60%) изовалерианового альдегида с т. кип. 86—87,5°/680 мм, n_D^{20} 1,3919 [4]. Подщелачиванием солянокислого раствора после прибавления эфира и титрованием отогнавшегося эфира обнаружено 0,0226 моля (64%) диметиламина с т. пл. пикрата 155°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

В процессе реакции в газометре собралось 495 мл (30%) бутена-1, идентифицированного с помощью ГЖХ.

Все последующие опыты проводились аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

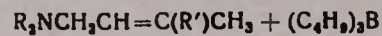
В одном из опытов по изомеризации амина I в присутствии эквивалентного количества трибутилборана нами было выделено 20% продукта с т. кип. 148—149°/11 мм, n_D^{20} 1,4562, являющегося по элементному анализу и спектральным данным веществом А или Б. Найдено %: С 75,16; Н 14,69; В 4,70. $C_{15}H_{34}BN$. Вычислено %: С 75,31; Н 14,22; В 4,60. Вещество не содержит кратной связи.

Взаимодействие триаллилборана с диметил-γ,γ-диметилаллиламином. К 5,3 г (0,0395 моля) триаллилборана при комнатной температуре прибавлено 4,4 г (0,0395 моля) диметил-γ,γ-диметилаллиламина. Реакция протекает с сильным разогреванием и загустением смеси. Перегонкой реакционной смеси получено 8,2 г (0,033 моля) аминборана с т. кип. 94,5—96°/12 мм, n_D^{20} 1,5078. Найдено %: С 77,38; Н 12,50; В 4,13. $C_{18}H_{30}BN$. Вычислено %: С 77,73; Н 12,14; В 4,45. В ИК спектре обнаружена частота поглощения двузамещенной двойной связи (1665 см^{-1}).

Гидролизом 2,9 г (0,0117 моля) аминборана 35 мл (0,1242 моля) 13,5%-ной соляной кислоты получено 890 мл (93,7%) пропилена. Подщелачиванием солянокислого раствора, экстрагированием эфиром и титрованием обнаружено 0,0088 моля (75,2%) 1-диметиламино-3-метил-3-оксипутана с т. кип. 150—152°/680 мм; n_D^{20} 1,4280 и т. пл. пикрата 133—134°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие эфирата трехфтористого бора с диметил-γ,γ-диметилаллиламином. К 1,4 г (0,0124 моля) диметил-γ,γ-диметилаллиламина при комнатной температуре прибавлено 1,7 г (0,0124 моля) эфирата

Таблица



R ²	R'	Соотношение амин : боран	Изомеризация, %	Бутен-1, %	$R_2N-CH_2-\overline{CH}-C(R')CH_3$ $HB(C_4H_9)_3$			Молекулярная формула	А н а л и з, %					
									н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
					т. кип., °C/мм	пл, °C	выход, %		С	Н	В	С	Н	В
(CH ₃) ₂	CH ₃	1:1	60	20—30	148—149/11	1,4562	21	C ₁₃ H ₂₄ BN	75,16	14,69	4,70	75,31	14,22	4,60
		5:1	67											
		10:1	40											
(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	1:1	62	2										
		5:1	60											
		10:1	40											
(CH ₃) ₃	CH ₃	1:1	50	5	150—152/2	1,4862	4,0	C ₁₆ H ₂₈ BN	76,85	13,77	3,88	77,41	13,62	3,94
		5:1	15											
		10:1	следы											
(CH ₃) ₂	H	1:1	10	35	119—124/3,5	1,4680	26	C ₁₄ H ₂₂ BN	74,64	14,37	4,41	74,66	14,22	4,88

трехфтористого бора. Реакция протекает с сильным разогреванием и загустением смеси. После удаления эфира и обработки смеси петролейным эфиром получено 2,1 г (92,7%) кристаллов с т. пл. 47°. Найде-но %: С 46,30; Н 8,37. $C_7H_{15}BF_3N$. Вычислено %: С 46,40; Н 8,29. В ИК спектре обнаружена частота поглощения дизамещенной двойной связи (1665 см^{-1}).

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼԲՈՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ γ,γ -ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԼԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԶԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ դիմեթիլ- γ,γ -դիմեթիլալիլամինը (I) էկվիմոլային քանակությամբ տրիբուտիլբորի հետ 15 ժամ 150° տաքացնելիս մասնակիորեն ($\sim 20\%$) իզոմերանում է առաջացնելով համապատասխան ենամին [1],

ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ նշված խառնուրդն ավելի երկար տաքացնելիս (30 ժամ) իզոմերացված ամինի ելքը հասնում է 60% -ի: Նման ելքեր ստացվում են նաև II և III ամինների և տրիբուտիլբորի էկվիմոլեկուլային քանակների փոխազդման դեպքում:

I, III և IV ամինների դեպքում իզոմերացման արգասիքի հետ միասին ստացվել են նաև բոր պարունակող բարձր եռացող ամինային միացություններ:

Ցույց է տրված, որ իզոմերացման ունակցիան կարելի է իրականացնել նաև տրիբուտիլբորի կատալիտիկ քանակների առկայությամբ:

THE INTERACTION OF TRIBUTYLBORON WITH γ,γ -DIMETHYLLALLYLAMINES

H. B. BAGHDASSARIAN, K. S. BADALIAN, S. M. MARKARIAN
and M. H. INJIKIAN

It has been shown that when γ,γ -dimethylallylamine is heated at 150° with an equimolar amount of tributylboron instead of 15 hours but 30 hours the yield of the enamine formed increases from 20% to 60%. Similar results are obtained when diethyl- and piperidino- γ,γ -dimethylallylamines are used. In this case boron containing high-boiling aminocompounds have also been obtained together with the isomeric product.

It has been shown that isomerization may as well be carried out in the presence of catalytic amounts of tributylboron.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 741 (1971).
2. Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова, ЖОХ, 41, 1714 (1971).
3. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. И. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959), Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 24, 843 (1971).
4. P. Bruylants, H. Minetti, Bull. Soc. chim. Belg., 40, 1 (1931); F. Richter, Biochem. J., 31, 2026 (1937).