

## АМИНИРОВАНИЕ ДИИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Л. В. АСРАТЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 17 II 1976

Изучено взаимодействие диизопропенилацетилена (I) со вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в результате реакции образуются моно- и диаминированные продукты, причем первая молекула амина присоединяется в 1,4-положение с образованием алленового соединения, изомеризирующегося в присутствии натрия в сопряженный триенамин. По данным ГЖХ, продукты диаминирования являются смесью трех изомеров. При помощи ПМР, ИК и УФ спектроскопии, а также химическими методами доказано строение изомеров.

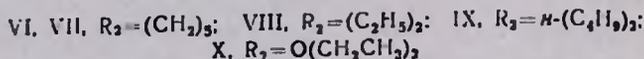
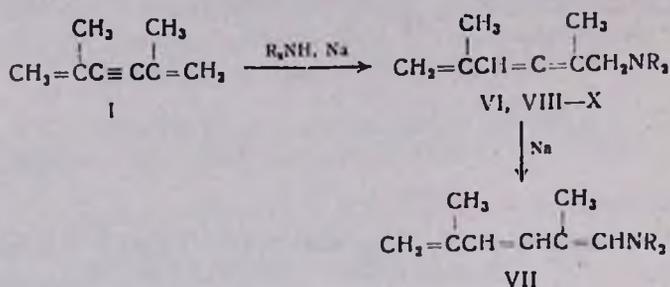
Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В развитие работ по алкилированию аминов ненасыщенными соединениями [1, 2] нами изучено взаимодействие I с пиперидином (II), диэтиламином (III), дибутиламином (IV) и морфолином (V) в присутствии натрия. Показано, что при этом имеет место гладкое аминирование с образованием третичных моно- и диаминов (табл. 1, 2). Легче всех реагирует II. Взаимодействие эквимольных количеств I и II протекает экзотермично и заканчивается за 40 мин., приводя к продукту 1,4-присоединения—1-N-пиперидил-2,5-диметилгекса триену-2,3,5 (VI).

Винилалленовые амины получают также взаимодействием I с III, IV и V.

На примере взаимодействия I с II показано, что нагревание реакционной смеси в течение I часа после завершения экзотерма приводит к частичной изомеризации VI в 1-N-пиперидил-2,5-диметилгекса триен-1,3,5 (VII).

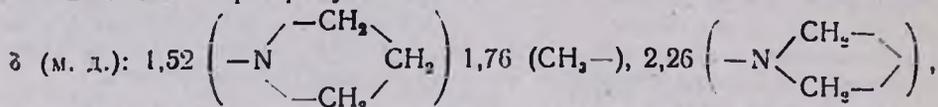
Отдельным опытом показано, что, действительно, под действием натрия VI при 80—90° за 4 часа изомеризуется в VII с 75% выходом [3—5]. Строение VII как 1,3,5-триенамина доказано получением 2,4-ДНФГ соответствующего альдегида с 71% выходом.



При аминировании I избытком вторичного амина (II или III) удается направить реакцию в сторону образования диаминов. При помощи ГЖХ показано, что продукт диаминирования является смесью трех изомеров (А, Б, В) в соотношении 1:3:6 (для II) и 2:1:3 (для III).

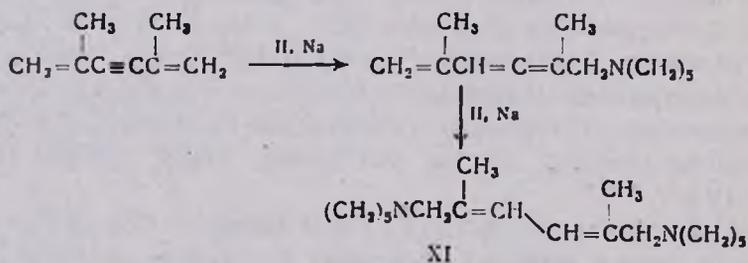
Основной компонент продукта диаминирования (В) в случае II является кристаллическим и легко выделяется из смеси.

В ПМР спектре продукта имеются сигналы с химическими сдвигами



2,82 (—CH<sub>2</sub>—), 6,08 (*транс*, —CH<sub>2</sub>=). Характер интегральной кривой соответствует количеству протонов.

Данные ИК, УФ (табл. 2) и ПМР спектроскопии позволяют приписать компоненту В структуру *транс*-1,6-ди-*N*-пиперидил-2,5-диметилгексадиена-2,4 (XI).

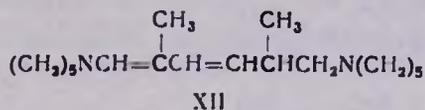


Исходя из факта легкой изомеризации винилалленовых аминов в 1,3,5-триенамины можно было предположить, что компоненты А и Б имеют енаминную структуру и образуются либо аминированием 1,3,5-триенаминов, либо изомеризацией компонента В в условиях реакции.

С целью проверки этого предположения было изучено взаимодействие VII с II. Установлено, что аминирование VII протекает с трудом, приводя к смеси А и Б в соотношении 4:1 с 18% выходом. Многократной перегонкой удалось довести содержание компонента А в смеси до 90%. В спектре ПМР смеси диаминов имеются сигналы с хими-

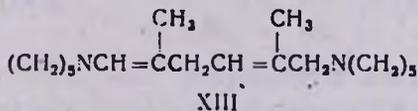
ческими сдвигами  $\delta$  (м. д.): 1,52  $\left( \begin{array}{c} \diagup -\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1,72 ( $\text{CH}_3\text{C}-$ ),  
 1,78 ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ), 2,00 ( $-\text{CH}-$ ), 2,28  $\left( \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 2,80 ( $\text{>NCH}_2-$ ),  
 4,92 ( $=\text{CHC}-$ ), 6,02 ( $\text{>NCH}=\text{}$ ), 6,75 ( $=\text{CCH}=\text{}$ ).

На основании этих данных компоненту А приписано строение 1,6-ди-N-пиперидил-2,5-диметилгексадиена-1,3 (XII).



Строение XII доказано также получением 2,4-ДНФГ соответствующего аминокальдегида, выделенного в виде сульфата.

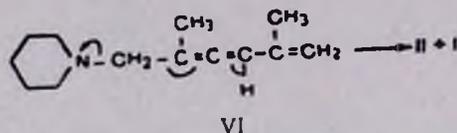
Компоненты А и Б в соотношении 1:2 нами были получены и изомеризацией XI при 130—140° в присутствии натрия. Многократной перегонкой содержание компонента Б в этой смеси удалось довести до 90%. В спектре ПМР этого изомера имеются сигналы с химическими сдвигами  $\delta$  (м. д.): 1,48  $\left( \begin{array}{c} \diagup -\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 1,70 ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}-$ ),  
 1,78 ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{CN}<$ ), 2,28  $\left( \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \right)$ , 2,78 ( $=\text{CCH}_2\text{C}=\text{}$ ), 2,90 ( $-\text{CH}_2\text{N}<$ ), 6,01 ( $-\text{CCH}=\text{}$ ), 6,12 ( $\text{>NCH}=\text{}$ ). Следовательно, компонент Б представляет собой 1,6-ди-N-пиперидил-2,5-диметилгексадиен-1,4 (XIII):



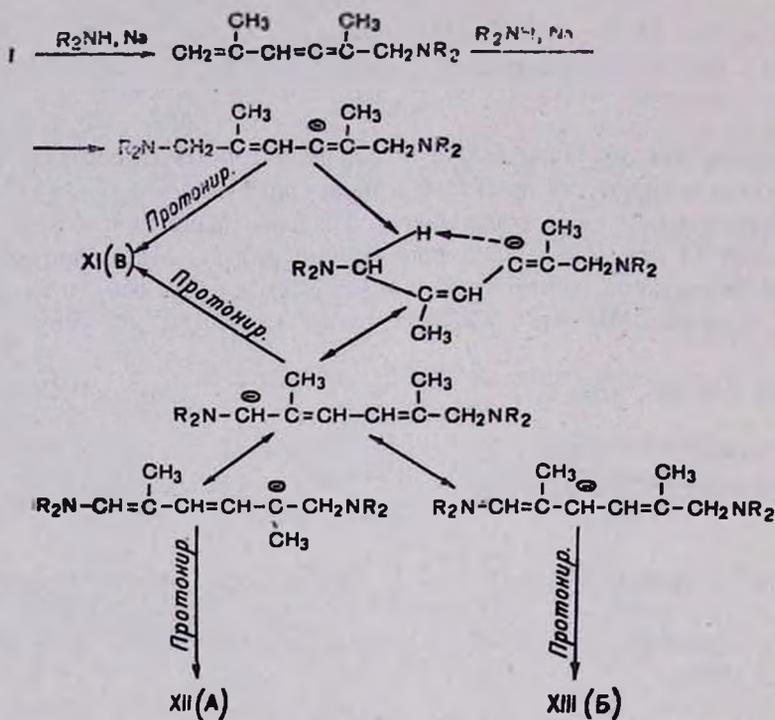
По аналогии с XII строение XIII доказано также получением 2,4-ДНФГ соответствующего аминокальдегида, выделенного в виде сульфата.

Интересное наблюдение нами сделано при изомеризации VI при высоких температурах. Показано, что после достижения реакционной смесью 100° начинается бурная экзотермическая реакция, температура повышается до 160°. В результате наряду с VII, выделенным с выходом 33,5%, получается также смесь диаминов XI, XII, XIII в соотношении 1:5:2 с выходом 35%. В продуктах реакции нами обнаружено также ~18% I.

Образование I и смеси диаминов XI—XIII свидетельствует об 1,4-отщеплении VI в условиях реакции



На основании экспериментальных данных нами предложена следующая схема образования диаминов:



Картина значительно осложняется при аминировании VIII и X пиперидином. В этом случае получается смесь шести изомерных диаминов, где также основным является кристаллический продукт, идентичный по структуре с XI.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры колонки 2000×3 мм, температура 100—280°, неподвижная фаза ПДЭГС, на хроматоне Н).

ИК спектры сняты на приборах ИКС-22 и Spectromot-2000, УФ спектры—на спектрофотометре СФ-16 ( $\epsilon = 28500$  л/моль·см).

ПМР спектры сняты на спектрометрах Varian T-60 и Hitachi с рабочей частотой 60 мгц, растворитель—четырёххлористой углерод, внутренний этанол—ГМС или ГМДС.

**Аминирование диизопропенилацетилен.** Смесь 0,1 моля I, 0,1—0,4 моля II—V, 0,05 г неозона «Д» и 0,1—0,2 г натрия перемешивали 40—480 мин. Конец реакции определяли при помощи ГЖХ.

В опытах 1 и 6 имеет место экзотермическая реакция, температура реакционной смеси достигает 60—80°. В опыте 2 после прекращения саморазогревания реакционная смесь нагревается при 80° 1 час, при этом получается смесь VI и VII в соотношении 8:3. В опытах 3, 4 при достижении температуры 110° реакционная смесь охлаждается и прекращается перемешивание. Опыты 5, 7, 8, 9 проведены при нагревании реакционной смеси (табл. 1). После декантации с натрия перегонкой получены моно- и диаминированные продукты (табл. 2).

Аминирование диизопропенилацетилен

Таблица 1

№ опыта	Исходные реагенты	Условия реакции			Выходы продуктов, %	
		соотношение амин/олефин, моль	температура реакции, °С	продолжит. реакции, мин	моноамин	смесь диаминов (соотношение компонентов А, Б, В)
1		1:1	—	40	67	—
2	II + I	1:1	—	120	63	—
3		2:1	—	40	15	50 (1:3:6)
4		3:1	—	40	5	76 (1:3:6)
5		1:1	60	40	25	—
6	III + I	3:1	—	40	69	12 (2:1:3)
7		4:1	60	180	28	40 (2:1:3)
8	IV + I	1:1	110—120	360	47	—
9	V + I	3:1	130	480	34	—
10	II + VII	1:1	90—100	240	—	18 (4:1:0)
11	II + VI	1:1	—	40	—	84 (1:2:7)
12	III + VIII	1:1	—	40	—	61 (2:1:4)
13	II + VIII	1:1	—	40	—	88 (2:3:5:1:2:11)
14	II + X	1:1	—	40	—	82 (1:6:10:21:1:1)

Из смеси диаминов XI, XII, XIII количественно осаждаются белые игольчатые кристаллы, перекристаллизовывающиеся из этилового спирта.

XII. 2,4-ДНФГ сульфата аминокальдегида, т. пл. 67—68°. Найдено %: N 14,63.  $C_{19}H_{29}N_5O_8S$ . Вычислено %: N 14,37.

XIII. 2,4-ДНФГ сульфата аминокальдегида, т. пл. 81—82°. Найдено %: N 14,88.  $C_{19}H_{29}N_5O_8S$ . Вычислено %: N 14,37.

**Изомеризация VI.** а) 9,55 г (0,05 моля) VI в присутствии 0,05 г натрия при перемешивании нагревали при 80—90° 4 часа. Получено-

7,1 г (74,8%) VII. 2,4-ДНФГ, т. пл. 170—171° Найдено %: N 14,96.  $C_{14}H_{16}N_4O_4$ . Вычислено %: N 15,10. Контроль за ходом изомеризации проводили при помощи ГЖХ и ИК спектров.

б) 9,55 г (0,05 моля) VI и 0,05 г натрия при перемешивании нагревали. При достижении реакционной смесью  $\sim 100^\circ$  начинается бурная экзотермическая реакция, температура достигает  $160^\circ$ . После охлаждения перегонкой получено 3,2 г (33,5%) VII и 4,7 г (34,9%) смеси XI, XII, XIII в соотношении 1:5:2 (по ГЖХ).

Таблица 2

## Впервые описываемые соединения

Соединение	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найде- но, % N	Вычис- лено, % N	Т. пл. пикрата, °C	ИК спектры, $cm^{-1}$ (УФ спектры, нм)
VI	90—92/1	1,5110	0,9199	7,71	7,34	132—133	880, 1616, 1937, 3037 (220)
VII	99—102/1,5	1,5205	0,8954	7,92	7,34	—	895, 1612, 1632, 1673
VIII	81—82/6	1,4881	0,8508	7,49	7,83	91—92	877, 1619, 1940, 3048 (220)
IX	109—111/3	1,4339	0,8549	6,28	5,96	—	892, 1625, 1960, 3040
X	106—107/4	1,5146	0,9715	7,85	7,25	147—148	880, 1630, 1960, 3040 (220)
XI	89—90*	—	—	10,43	10,15	169—170	1608, 1648 (246)
XII	156—157/2	1,5328	—	9,71	10,15	—	1632, 1675
XIII	160—161/3	1,5200	—	10,96	10,15	—	1638, 1682
Смесь XII : XIII : XI 1 : 3 : 6	160—162/3	—	—	9,07	10,15	—	(246)
Смесь XIV : XV : : XVI	115—117/1	—	—	10,74	11,11	—	
XVII	85*	—	—	10,36	10,61	162—163	1608, 1648
XVIII	82*	—	—	9,58	10,07	129	1610, 1650 (246)

\* Т. пл. диамина.

**Изомеризация XI.** 13,8 г (0,05 моля) XI в присутствии 0,05 г натрия перемешивали при нагревании до  $130—140^\circ$  1 час. Получено 2 г (14%) смеси XII и XIII в соотношении 1:2 (по ГЖХ).

**Взаимодействие II и III с винилалленовыми аминами.** Смесь 0,1 моля VI, VIII или X, 0,1 моля II или III, 0,1 г натрия перемешивали.

В опытах 11, 12 температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается до  $75—90^\circ$ . В опытах 13, 14 при достижении  $90^\circ$  реакционная смесь охлаждается. Перегонкой получили смесь изомерных диаминов (табл. 1, 2). В опыте 13 получили смесь шести изомерных диаминов с т. кип.  $148—154^\circ/3$  мм. Найдено %: C 77,76; H 12,51; N 11,42.  $C_{17}H_{32}N_2$ . Вычислено %: C 77,27; H 12,12; N 10,61. В опыте

14 получили смесь шести изомерных диаминов с т. кип. 168—172°/3 мм. Найдено %: С 73,69; Н 10,20; N 10,14.  $C_{17}H_{30}N_2O$ . Вычислено %: С 73,38; Н 10,80; N 10,07. Из опытов 11, 13, 14 вымораживанием количественно выделены соответствующие XI, транс-I-N-диэтиламино-6-N-пиперидил-2,5-диметилгексадиен-2,4 (XVII) и транс-I-N-морфолл-6-N-пиперидил-2,5-диметилгексадиен-2,4 (XVIII) (табл. 2).

ԴԻԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՄԻՆԱՑՈՒՄԸ  
ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ

Ա. Յ. ՄԱԽԱՍՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱՔՅԱՆ, Է. Ա. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Չ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիհլոպրոպենիլացետիլենի փոխազդեցությունը երկրորդային ամինների հետ նատրիումի կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ: Յուրջ է տրված, որ արդյունքում ստացվում են մոնո- և դիամինացված արգասիքներ, ընդ որում ամինի առաջին մոլեկուլը միանում է 1,4-դիրքում: Առաջացած ալենային կառուցվածքով միացությունը նատրիումի ներկայությամբ իզոմերվում է տրինամինի: Դիհլոպրոպենիլացետիլենի դիամինացումը բերում է երեք իզոմերների խառնուրդի առաջացման:

AMINATION OF DIISOPROPENYLACETYLENE WITH  
SECONDARY AMINES

A. Ts. MALKHASSIAN, L. V. HASRATIAN, E. A. GRIGORIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

The interaction of diisopropenylacetylene with secondary amines in the presence of catalytic amounts of metallic sodium has been studied.

It has been shown that mono and diaminated products are formed, the first amine molecule being added in position 1,4. The vinylallene formed as a result of this reaction is isomerized into a trienamline.

The diamination of diisopropenylacetylene brings to the formation of a mixture of three isomers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Արմ. քիմ. ժ., 20, 423 (1967).
2. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Լ. Վ. Ասրատյան, Ի. Գ. Տոխյան, Արմ. քիմ. ժ., 28, 472 (1975).
3. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Արմ. քիմ. ժ., 20, 275 (1967).
4. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Թ. Բաբայան, Արմ. քիմ. ժ., 24, 971 (1971).
5. J. Sauer, H. Prahl, Tetrah. Lett., 1966, 2863.