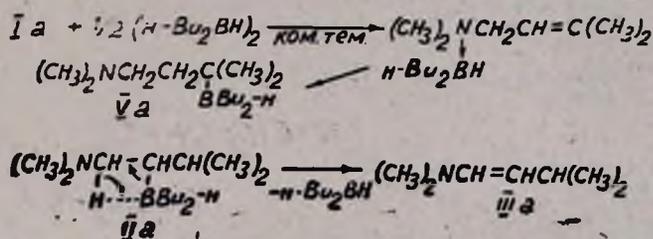


Проведенные исследования показали, что диметил- γ,γ -диметилаллиламин (Ia) и тетрабутилдидборан взаимодействуют с сильным самонагреванием. В ИК спектре реакционной смеси после 20-часового стояния имеется полоса поглощения в области 2330 см^{-1} , характерная для связи $\text{B}_{\text{sp}}-\text{H}$ [5], отсутствуют поглощения в области $1520-1560\text{ см}^{-1}$, приписываемые мостиковой $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ связи, и не наблюдается каких-либо изменений частоты поглощения кратной связи исходного амина (1680 см^{-1}).

Картина ИК спектра не меняется и после 4-часового нагревания реакционной смеси при 70° . Лишь после 6-часового нагревания при 80° или 2-часового нагревания при 100° в ИК спектре появляется поглощение в области $1650-1655\text{ см}^{-1}$, характерное для кратной связи в эминах, и наблюдается одновременное уменьшение интенсивности поглощения связи $\text{B}_{\text{sp}}-\text{H}$.

Полученные спектральные данные указывают на первоначальное образование бор-азотного комплекса—диметил- γ,γ -диметилаллиламин-ди-*n*-бутилборана, диссоциирующего на компоненты при 80° . После этого имеет место реакция гидроборирования с образованием двух изомерных аминов с атомом бора у β - (II) или γ - (V) углеродных атомов изоамильной группы, первый из которых в условиях реакции дегидроборируется в енамин, регенерируя дибутылборан согласно схеме:



Отметим, что образовавшийся амин IIa в указанных условиях не полностью переходит в IIIa. Это установлено тем, что после удаления из реакционной смеси легкокипящих соединений Ia и IIIa и нагревания продуктов гидроборирования выделяется еще 12% изомеризованного амина. Общий выход енамина не превышает 30%, однако попытки увеличить его повышением температуры не увенчались успехом. При этом была получена пестрая смесь продуктов, перегоняющихся в широком интервале температур.

Аналогичное реагирование с тетра-*n*-бутилдидбораном наблюдалось и при переходе к диэтил- $\gamma\gamma$ -диметилаллил- (Ib) и диметилкротиламину (Iв) (табл.).

Нетрудно заметить, что при справедливости приведенной схемы, как и в опытах с три-*n*-бутилбораном, изомеризация может быть осуществлена и в присутствии каталитических количеств тетра-*n*-бутилдидборана. Действительно, исследования показали, что взаимодействие аминов Ia, б с каталитическими количествами тетра-*n*-бутилдидборана также приводит к образованию енаминов. Однако в этих случаях для протекания реакции, в отличие от опытов с эквимольными количествами реагентов, требуются более высокая температура и длительное нагревание реакционной смеси.

Полученные результаты, хотя и не дают возможности отдать предпочтение ни одной из предложенных в [2] схем образования енамина с применением три-*n*-бутилборана, однако указывают на то, что протекание реакции по схеме переалкилирования-дегидроборирования также может иметь место.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, в кювете толщиной 0,02 мм.

Взаимодействие диметил- γ,γ -диметилаллиламина [Ia] с тетра-*n*-бутилдибораном. К 4,8 г (0,019 моля) тетра-*n*-бутилдиборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, присоединенным к газометру, маленькими порциями прибавлено 4,2 г (0,037 моля) Ia. После прекращения саморазогревания содержимое колбы нагревалось при 80° 30 ч. Определением активного водорода в реакционной смеси найдено 0,0078 моля (20,5%) тетра-*n*-бутилдиборана. Перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью CO₂-ацетон, выделено 1,3 г (31%) смеси исходного амина с изомерным енамином IIIa. Из 0,1423 г смеси количественным осаждением получено 0,2 г 2,4-динитрофенилгидразона (2,4-ДНФГ) с т. пл. 120—120, 5°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-ДНФГ изовалерианового альдегида. Выход енамина по гидразону 18,9%.

Таблица

Взаимодействие аминов аллилового типа с $(n\text{-Bu}_2\text{BH})_2$

Амин	Соотношение амин : диборан	Условия опыта, °C/ч	Изомеризация, %	$\begin{array}{c} \text{>N-CH}_2\text{-CH-C<} \\ \text{HB Bu}_2\text{-H} \end{array}$									
				выход, %	молекулярная формула	найдено, %				вычислено, %			
						C	H	B	N	C	H	B	N
Ia	2:1	80/6	14	15	C ₁₅ H ₃₄ BN	75,51	15,0	4,29	5,88	75,31	14,22	4,6	5,85
		80/30	30,9	43,3									
	10:1	130/30	54										
Ib	2:1	80/6	12	21	C ₁₇ H ₃₈ BN	75,82	14,28	4,44	*	76,40	14,23	4,12	
		10:1	100/12	22,3									
	20:1	130/30	25,6										
		100/12	13,7										
		130/30	28										
Iв	2:1	80/6	13,1	26,8	C ₁₄ H ₃₂ BN	74,20	14,35	4,74	**	74,66	14,22	4,88	

* M_n по титр. 264 вместо 267. ** M_{нр} 229 вместо 225.

Получено также 2,1 г фракции, перегнавшейся при 55—60°/2 мм., состоящей из 9,4% (0,0035 моля, титрование) азотсодержащего соединения, 35,2% тетра-*n*-бутилдиборана и 4,8 г (54,5%) смеси продуктов:

гидроборирования, перегнавшейся при 88—100°/2 мм. Перегонкой последней фракции после 3-часового нагревания при 120—125° выделено 0,5 г (12%) IIIa с т. пл. 2,4-ДНФГ 120—125,5°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-ДНФГ изовалерианового альдегида, и 3,8 г (48,3%) продукта гидроборирования с т. кип. 81—85°/1 мм, n_D^{20} 1,4565. Найдено %: С 75,51; Н 15,0; В 4,29; N 5,88. $C_{15}H_{34}BN$. Вычислено %: С 75,31; Н 14,22; В 4,60; N 5,85.

Аналогично проведено взаимодействие с тетра-*n*-бутилдибораном аминов Ib и Iv. Результаты приведены в таблице.

ԱԼԻԼԱՅԻ ՏԻՊԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱ-Ն-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՐԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Կ. Ս. ԲԱԴԱԼԻԱՆ, Զ. Բ. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ, Ե. Ա. ՍԱՐԿԻՍՈՎԱ Լ Մ. Զ. ԻՆՃԻԿԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալիլային տիպի ամինները տետրա-ն-բուտիլդիբորանի հետ փոխազդելիս իզոմերվում են համապատասխան ենամինների: Ռեակցիան կարելի է իրականացնել նաև տետրա-ն-բուտիլդիբորանի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ:

ISOMERIZATION OF ALLYLIC TYPE AMINES UNDER THE INFLUENCE OF TETRA-*n*-BUTYLDIBORANE

K. S. BADALIAN, H. B. BAGHDASSARIAN, E. A. SARKISSOVA
and M. H. INJIKIAN

It has been found that allylic type amines interact with tetra-*n*-butyldiborane undergoing isomerization forming corresponding enamines. The reaction may be realized also in presence of catalytic amounts of tetra-*n*-butyldiborane.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Г. Б., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 741.
2. Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Маркарян С. М., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 11, с. 929.
3. Михайлов Б. М. — Химия бороводородов. М., Наука, 1967, с. 286.
4. Михайлов Б. М. — Химия бороводородов. М., Наука, 1967, с. 282.
5. Hawthorne M. F. — J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, № 4, p. 831.