

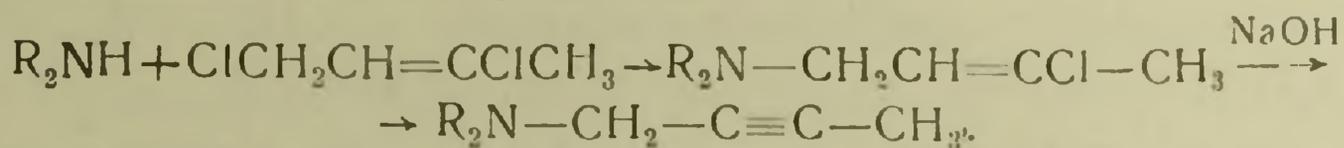
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян и Н. Г. Вартанян

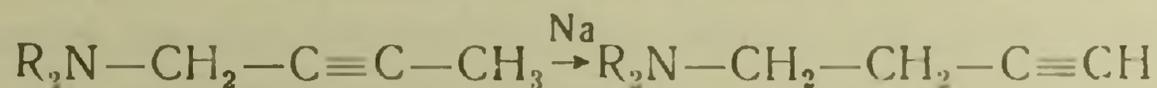
Изомеризация 1-диалкиламинобутинов-2

(Представлено А. Л. Мнджояном 5 V 1954)

В нашей лаборатории был разработан удобный путь синтеза 1-диалкиламинобутинов-2<sup>(1)</sup> по схеме:



Было интересно на примере этих соединений изучить открытую А. Е. Фаворским<sup>(2)</sup> реакцию изомеризации двузамещенных ацетиленов в однозамещенные.



Как известно, эта изомеризация происходит под действием металлического натрия при температурах выше 100°.

Мы изучили действие металлического натрия на 1-диметиламинобутин-2. При этом было установлено, что наличие диалкиламиногруппы значительно облегчает изомеризацию тройной связи.

При комнатной температуре в эфирной среде в течение трех часов изомеризация практически заканчивается.

Здесь, так же как и при изомеризации ацетиленовых углеводородов, часть аминобутина гидрируется в аминобутен. Поэтому одна треть натрия, взятого в эквимолекулярных количествах к диметиламинобутину, оставалась непрореагировавшей даже при продолжительном перемешивании.

Гидролизом осадка натрийацетиленоида получили продукт изомеризации 1-диметиламинобутин-3 в совершенно чистом виде. Соединение это впервые было синтезировано Маршаком и Эпштейном<sup>(3)</sup> из бутин-1-ола-4 через бензосульфонат и дальнейшую обработку диметиламином.

*Экспериментальная часть. Изомеризация 1-диметиламинобутина-2.* 1. В 200 мл абсолютного эфира внесено 12г мелко нарезанного металлического натрия. При постоянном перемешивании прибавлено 50г (0,52 м) 1-диметиламинобутина-2. Перемешивание

продолжалось 6 часов. В результате все же 4 г натрия осталось не прореагировавшим. При охлаждении реакционная смесь была подвергнута гидролизу. Верхний слой и эфирная вытяжка нижнего высушены и после отгонки растворителя разогнаны.

Получено: до 90°... 1,2 г; 92—101°... 16,4 г; 101—102°... 8,2 г; 102—104°... 10,1 г; 104—105°... 3,7 г; остаток 2,2 г. Повторная перегонка также не дала резких фракций. Поэтому в дальнейшем для получения чистых продуктов осадок ацетиленида отфильтровывали и затем подвергали гидролизу.

2. В 200 мл абсолютного эфира внесено 11,5 г (0,5 м) мелко нарезанного металлического натрия. При энергичном перемешивании прилито 73 г (0,75 м) 1-диметиламинобутин-2. Перемешивание продолжалось 3 часа. Выпавший натрий ацетиленид отфильтрован через слой песка, промыт эфиром, подвергнут гидролизу.

Верхний слой, вместе с эфирной вытяжкой нижнего, высушен и после отгонки растворителя разогнан. Получено 38,7 г 1-диметиламинобутин-3, обладающего следующими свойствами: т. к. 102—105° (680 мм); ... $n_D^{20}$  1,4275; ... $d_4^{20}$  0,78067 иодметилат плавится при 224°.

По литературным данным<sup>(3)</sup>, т. к. 97—98°:  $n_D^{20}$  1,4282; т. п. иодметилата 224—226°.

Из фильтрата реакционной смеси получено 18,6 г продукта гидрирования, кипящего в пределах 90—100° (680 мм).

**Выводы:** 1. Под действием металлического натрия 1-диметиламинобутин-2, аналогично другим двузамещенным ацетиленовым соединениям изомеризуется в однозамещенный ацетилен—1-диметиламинобутин-3.

2. Наличие диалкиламиногруппы в  $\alpha$  положении к ацетиленовому углеродному атому облегчает изомеризацию тройной связи.

Ա. Յ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Մ. ԿԵՐԵՅԱՆ ԵՎ Ն. Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

### 1-Դիմեթիլամինոբութին-2-ների իզոմերիզացիան

Սուստիճանսիրված է 1-դիմեթիլամինոբութին-2-ի իզոմերիզացիան, մետաղական նատրիումի ազդեցությամբ: Նույն է տրված, որ այդ իզոմերիզացիան, որի հետևանքով ստացվում է 1-դիմեթիլամինոբութին-3-ը, շնորհիվ դիմեթիլամինո խմբի առկայության, կատարվում է անհամեմատ ավելի մեղմ պայմաններում, քան համապատասխան ացետիլինային ածխաջրածնի մոտ:

### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> А. Т. Бабаян, А. Г. Герзян, ДАН Арм. ССР, IX, 3, 105, 1948; А. Т. Бабаян и Н. Г. Вартамян, Изв. АН. Арм. ССР, физ.-мат. естеств. и техн. науки, V, № 6, 39, 1952.  
<sup>2</sup> А. Е. Фаворский, Ж. Р. Х. О, 19, 553 (1887). <sup>3</sup> И. Маршак и Р. Эпштейн, Вл. 411 1952).