

Г. Т. Мартиросян и Э. А. Григорян

Присоединение аминов к изопрену

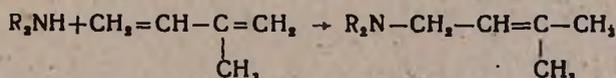
В ходе работ с четвертичными аммониевыми соединениями нам приходится часто исходить из аминов, содержащих β, γ -непредельные группы.

Синтез последних до сих пор мы осуществляли взаимодействием соответствующих аминов с β, γ -непредельными галоидалкенилами, получающимися в свою очередь гидрогалогидрованием 1,3-диенов. Суммарный выход аминов при этом не превышает 50%.

Из литературных данных, известно, что металлический натрий катализирует реакцию присоединения аминов к олефинам. В случае простых олефинов (этилен, пропилен, изобутилен и т. д.) реакция протекает при 200° (800—1000 атм.) [1], а в случае стирола уже при 40—50° и атмосферном давлении, приводя к соответствующим β -фенилэтиламинам с хорошими выходами [2, 3].

Имеется ряд патентных указаний по присоединению аминов к бутадиену-1,3 в присутствии каталитических количеств металлического натрия. Реакция протекает при 70—130° (в автоклаве), приводя к соответствующим N-бутениламинам [1, 4, 5]. Имеется также один американский патент [6], согласно которому первичные алифатические амины реагируют с бутадиеном-1,3 в присутствии щелочных металлов или их аминных солей с образованием алкилполиениламинов, т. е. в данном случае имеет место также и реакция теломеризации.

Настоящая статья посвящена присоединению некоторых первичных и вторичных аминов к изопрену. Реакция протекает гладко, с саморазогреванием, присоединение происходит исключительно в положении 1,4, приводя в случае первичных аминов к смеси алкилмоно- и ди-3-метилбутен-2-иламинов, а в случае вторичных аминов — к диалкил-3-метилбутен-2-иламинам:



Результаты приведены в таблице.

Следует отметить, что в применяемых нами условиях метиланилин и диизогексиламин не присоединяются к изопрену.

Экспериментальная часть

1. *Присоединение диметиламина к изопрену.* Смесь 18 г (0,4 моля) сухого диметиламина в 100 мл абсолютного бензола, 27,2 г (0,4 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивалась

Результаты взаимодействия аминов с изопреном в присутствии каталитических количеств металлического натрия

Исходный амин	Полученный амин	Выход	Т. кип. (давл.) в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Т. пл. пикрата в °С	Примечание
						найдено	вычислено		
(CH ₃) ₃ NH	$(CH_3)_3N-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	82	114—116/680					101*	опыт проведен в абсолютном бензоле
(C ₂ H ₅) ₂ NH	$(C_2H_5)_2N-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	80	45—47/10		1,4381			98*	
(CH ₃) ₂ NH	$(CH_3)_2N-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	83,1	58—59/11	0,8413	1,4625	45,5	45,0	110*	
(CH ₂) ₃ NH	$(CH_2)_3N-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	78,4	71—72/10		1,4695			143	
C ₂ H ₅ NH ₂	$C_2H_5NH-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3$	18,4 (20)	132—134/680	0,7824	1,4369	37,66	37,82	156—157**	
	$C_2H_5N(CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3)_2$	38,4 (42,5)	87—89/13	0,8113	1,4588	60,96	60,62	113—114**	
CH ₃ NH ₂	$CH_3N(CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_3)_2$	36,66	82—83/19		1,4560			66*	

* Смешанная проба не дает депрессии температуры плавления.

** Приводится температура плавления хлоргидрата.

в течение 50 минут. Через 5—10 минут произошло саморазогревание, сопровождающееся почернением реакционной смеси. Температура достигла 45°. Реакционная смесь охлаждалась водой; охлаждение и перемешивание продолжались до прекращения разогревания реакционной смеси. Раствор был декантирован с натрия и промыт избытком соляной кислоты. Подщелачиванием солянокислого раствора получено 37 г (82%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2, т. кип. 114—116° при 680 мм и т. пл. пикрата 101, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [7].

2. *Присоединение диэтиламина к изопрену.* Смесь 36,5 г (0,5 моля) сухого диэтиламина, 20,4 г (0,3 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивалась в течение 1 часа. Через 5—10 минут произошло саморазогревание, сопровождающееся покраснением реакционной смеси. Температура достигла 55°. Реакционную смесь охлаждали водой; перемешивание продолжали до прекращения разогревания смеси. Раствор был декантирован с натрия и перегнан.

После отгонки избытка диэтиламина (12,5 г) остаток перегнан в вакууме. Получено 33,9 г (80%) 1-диэтиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 45—47°/10 мм, n_D^{20} 1,4371. Пикрат плавится при 98° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [8].

3. *Присоединение пирролидина к изопрену.* Смесь 14,2 г (0,2 моля) пирролидина, 13,6 г (0,2 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивали в течение 40 минут. Опыт протекает аналогично предыдущему. Получено 23,1 г (83,1%) N-3-метилбутен-2-илпирролидина с т. кип. 58—59°/11 мм, n_D^{20} 1,4625; d_4^{20} 0,8413. M_{RD} найдено 45,5, вычислено 45,0.

Найдено %: С 77,70; Н 12,40; N 10,15

$C_9H_{17}N$. Вычислено %: С 77,68; Н 12,23; N 10,07.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 110°.

4. *Присоединение пиперидина к изопрену.* Смесь 25,5 г (0,3 моля) пиперидина, 20,4 г (0,3 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивали в течение 50 минут. Опыт протекает аналогично предыдущему. Получено 36 г (78,4%) N-3-метилбутен-2-илпиперидина, т. кип. 71—72°/10 мм, n_D^{20} 1,4695 и т. пл. пикрата 143°. По литературным данным [8], т. кип. 79—80°/14 мм, n_D^{20} 1,4700 и т. пл. пикрата 145—146°.

5. *Присоединение этиламина к изопрену.* а) Смесь 29,2 г (0,65 моля) этиламина, 100 мл бензола, 91 г (1,3 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивали в течение 5 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получено:

1. 12,5 г (18,4%) этил-(3-метилбутен-2-ил)-амина с т. кип. 132—134°/680 мм, n_D^{20} 1,4369; d_4^{20} 0,7824. M_{RD} найдено 37,66, вычислено 37,82.

Найдено %: С 74,53; Н 13,01
 $C_7H_{13}N$. Вычислено %: С 74,33; Н 13,27.

Т. пл. хлоргидрата 156—157°.

Найдено %: \bar{Cl} 24,05
 $C_7H_{13}N\bar{Cl}$. Вычислено %: \bar{Cl} 23,74.

2. 45,2 г (38,4%) этилди-(3-метилбутен-2-ил)-амина с т. кип. 87—89°/13 мм, n_D^{20} 1,4588; d_4^{20} 0,8113. M_{RD} найдено 60,96, вычислено 60,92.

Найдено %: С 79,67; Н 12,64
 $C_{12}H_{23}N$. Вычислено %: С 79,55; Н 12,7.

Т. пл. хлоргидрата 113—114°.

Найдено %: \bar{Cl} 16,2
 $C_{12}H_{23}N\bar{Cl}$. Вычислено %: \bar{Cl} 16,3.

6) Опыт повторяли как в (а), но без бензола и получили те же амины соответственно с 20 и 42,5% выходами.

6. *Присоединение метиламина к изопрену.* Смесь 9,3 г (0,3 моля) метиламина, 100 мл бензола, 40,8 г (0,6 моля) изопрена и 0,5 г металлического натрия перемешивали в течение 5 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 18,4 г (36,6%) метилди-(3-метилбутен-2-ил)-амина с т. кип. 82—83°/19 мм, n_D^{20} 1,4560. Пикрат плавится при 66° и не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [9].

В ы в о д ы

1. Показано, что метиламин, этиламин, диметиламин, диэтиламин, пирролидин и пиперидин присоединяются к изопрену в присутствии каталитических количеств металлического натрия, приводя к соответствующим N-3-метилбутен-3-иламинам с хорошими выходами.

2. Впервые описываются N-3-метилбутен-2-илпирролидин, этил-(3-метилбутен-2-ил)-амин и этилди-(3-метилбутен-2-ил)-амин.

Институт органической химии
 АН АрмССР

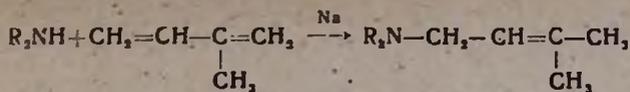
Поступило 29 XII 1962

Գ. Տ. Մարտիրոսյան և է. Ա. Գրիգորյան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԻՉՈՊՐԵՆԻՆ

Ա մ ֆ ո ս ո լ մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ մեթիլամինը, էթիլամինը, դիմեթիլամինը, դիէթիլամինը, պիրոլիդինը և պիպերիդինը կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ միանում են իզոպրենին: Միացումը կատարվում է 1—4 դիրքում և ստացվում են համապատասխան N-3-մեթիլբուտեն-2-իլ ամիններ բարձր ելքերով:



Արդյունքները բերված են աղյուսակում: Պետք է նշել նաև, որ մեթիլանիլինը, և դիդոհեքսիլամինը նույն պայմաններում չեն միանում իզոպրենին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. W. Hawk, E. L. Little, S. L. Scott, G. W. Whitman, J. Am. Chem. Soc. 76, 1899 (1954).
2. H. Bestian, Lieb. Ann. 586 210 (1950).
3. R. Wegler, G. Pieper, Ber. 83, 1 (1950).
4. Патент США, 2495890 [С. А. 44, 3298 (1950)].
5. Патент США, 2501509 [С. А. 44, 5903 (1950)].
6. Патент США, 2518528 [С. А. 44, 10729 (1950)].
7. А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян, Р. С. Гюли-Кевхян, ЖОХ 28, 1259 (1958).
8. И. Н. Назаров, В. Н. Пакрева, Л. И. Шмонина, ЖОХ 22, 611 (1952).
9. Г. Т. Мартиросян, Канд. диссерт. Ереван, 1961.