

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

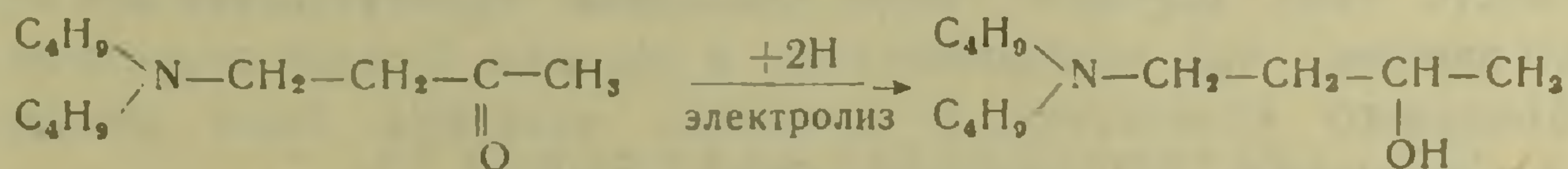
Л. Е. Тер-Минасян

Электровосстановление 4-дибутиламинобутанона-2

(Представлено А. Л. Мнджояном 15.VI. 1957)

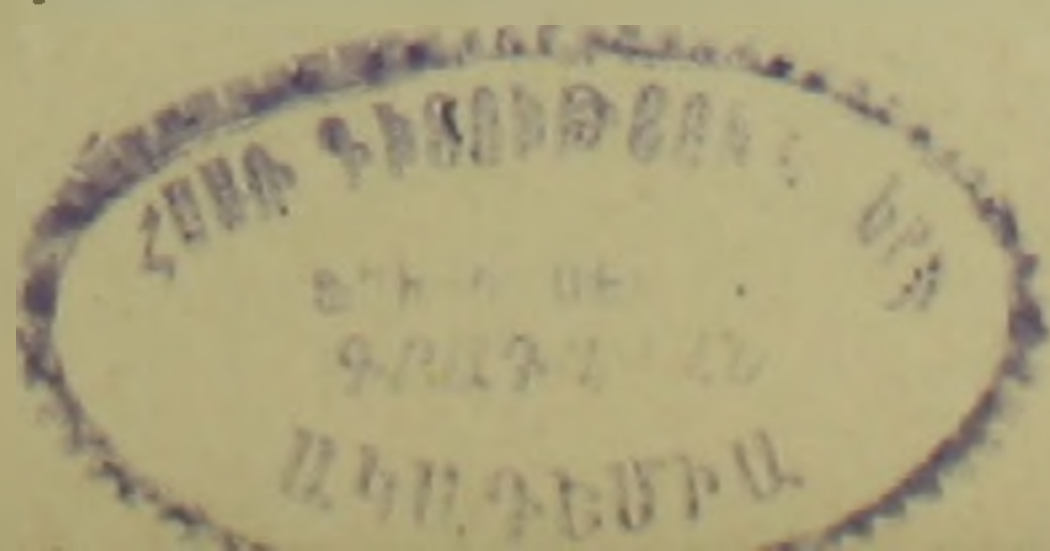
Восстановление аминокетонов в аминоспирты, используемые в качестве полупродуктов в синтезе биологически активных веществ, производится обычно с помощью амальгамы натрия в кислой среде. Однако в отдельных случаях применение этого метода не приводит к удовлетворительным результатам. В частности, восстановление 4-дибутиламинобутанона-2 в соответствующий аминоспирт, как установил Г. Л. Папаян (¹), происходит с неудовлетворительным выходом вследствие протекания побочного превращения, приводящего к образованию дибутиламина.

Исходя из вышеизложенного, нами было предпринято изучение электровосстановления этого аминокетона с целью разработки электрохимического способа получения 4-дибутиламинобутанола-2:



Как известно, при электровосстановлении органических соединений, и в частности кетонов, большую роль играет материал катода. Хотя полной определенности относительно действия катодов из различных металлов не существует, однако установлено, что для успешного восстановления кетонов требуется высокое перенапряжение водорода. Поэтому при электровосстановлении кетонов рекомендуется использование катодов из свинца или других металлов, обладающих высоким перенапряжением водорода (²).

Так как по литературным данным (²) при электрохимическом восстановлении алифатических кетонов в кислых растворах со свинцовым катодом образуется смесь спирта и пинакона, а в сильнощелочных растворах наряду со спиртом возможно образование продуктов конденсации исходного аминокетона, восстановление 4-дибутиламинобутанона-2 осуществлено нами в разбавленных растворах едкого на-



тра на свинцовом катоде. В найденных условиях проведения процесса аминоспирт образуется с выходами по веществу, достигающими 69,3%.

Описание опытов. Для электросинтеза была использована установка, в которой электролизером служил химический стакан емкостью 600 мл, снабженный стеклянным змеевиковым холодильником. Анодное пространство отделялось от катодного пористой диафрагмой. В качестве катода применялась свинцовая пластинка, а в качестве анода — медная спираль. Католит перемешивался механической стеклянной мешалкой. Диафрагменный пористый стакан, куда вводился католит, закрывался корковой пробкой с четырьмя отверстиями: для обратного холодильника, электрического ввода катода, термометра и мешалки. Источником тока служил газотронный выпрямитель. Электроды перед опытом тщательно промывались горячей азотной кислотой, дистиллированной водой и электролитом (раствором едкого натра).

После электролиза 4-дибутиламинобутанол-2 из католита экстрагировался эфиром; в дальнейшем эфир отгонялся на водяной бане, а продукт восстановления подвергался перегонке в вакууме и получался в виде прозрачной жидкости, т. кип. 124—126° при 18 мм; n_D^{20} 1,4402; d_4^{20} 0,8534; M_{RD} найдено 62,19; вычислено 63,08.

0,1140 г вещества: 0,3006 г CO_2 ; 0,1370 г H_2O

0,970 мг вещества: 0,073 мл N_2 (33°; 673 мм)

Найдено %: С 71,93; Н 13,42; N 7,16; ОН 8,13.

$C_{12}H_{27}ON$ вычислено %: С 71,59; Н 13,52; N 6,96; ОН 8,45.

Нами были найдены следующие условия опыта, благоприятствующие выходам по веществу: катод — свинцовая пластинка; католит — 2-процентный раствор едкого натра (100 мл) + 4-дибутиламинобутанон-2 (10,0 г); анод — медная спираль; анолит — 2-процентный раствор едкого натра; температура 50°C; напряжение 6,0 в; сила тока 4,8 а; катодная плотность тока 0,2 а/см². Через электролит пропусклось 5,4 а-час электричества, что приблизительно в два раза больше теоретически необходимого количества. В указанных условиях было получено 7,0 г аминоспирта, что составляет 69,3% теории.

Вывод. Разработан лабораторный способ электровосстановления 4-дибутиламинобутанона-2 в 4-дибутиламинобутанол-2. В водных растворах едкого натра на свинцовом катоде выходы продукта по веществу достигают 69,3% теории.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Լ. Ե. ՏԵՐ-ՍԻՆԱՍՅԱՆ

4-ՊԻԲՈՒԼԻԱՄԻՆՈՒԹԱՆՈՆ 2-ի էլեկտրավերականգնումը

Նոր, բիոլոգիական տեսակետից ակտիվ, օրգանական նյութերի սինթեզի համար որպես կիսապրոդուկտներ օգտագործվող ամինոկետոնների վերականգնումը մինչև ամինոսպիրտներ, սովորաբար կատարվում է նատրիումի ամալգամայի միջոցով թթվային

միջավայրում: Սակայն առանձին դեպքերում այդ մեթոդի կիրառումը բավարար տրոյություններ չի տալիս: Օրինակ՝ ինչպես գտել է Հ. Լ. Պասլայանը ⁽¹⁾, 4-դիրուտիլամինո-րուտանոն-2-ի վերականգնումը մինչև համապատասխան սպիրտ՝ դեպի դիրուտիլամին ընթացող կոդմնակի փոխարկման հետևանքով կատարվում է անբավարար ելքերով:

Ելնելով վերը նշվածից մենք ձևանամուխ եղանք այդ ամինոկետոնի էլեկտրափերականցման ուսումնասիրությունը, 4-դիրուտիլամինո-րուտանոլ-2-ի ստացման էլեկտրաքիմիական եղանակ մշակելու նպատակով:

Ինչպես հայտնի է, օրգանական նյութերի և մասնավորապես կետոնների էլեկտրավերականցման ժամանակ մեծ դեր է խաղում կատոդի նյութը: Չնայած նրան, որ տարբեր մետաղներից պատրաստած կատոդների ազդեցության վերաբերմամբ դեռևս դոյություն չունի լրիվ որոշակիություն, սահմանված է, որ կետոնների հաջող վերականգնման համար պահանջվում է ջրածնի բարձր գերլարվածություն: Այդիսկ պատճառով կետոնների էլեկտրափերականցման համար հանձնարարվում է օդադորձել կապարից կամ այլ ջրածնի բարձր գերլարվածություն ունեցող մետաղներից պատրաստած կատոդներ⁽²⁾:

Որովհետև գրականության ⁽²⁾ տվյալների համաձայն ալիֆատիկ կետոնների էլեկտրափերականցման ժամանակ թթվային միջավայրում կապարից պատրաստված կատոդի վրա ստացվում է սպիրտի և պինակոնի խառնուրդ, իսկ ուժեղ հիմնային միջավայրում սպիրտի հետ միաժամանակ հնարավոր է նաև ելակետային ամինոկետոնի կոնդենսացիայի պրոդուկտների առաջացում, մենք 4-դիրուտիլամինո-րուտանոն-2-ի վերականգնումն իրականացրել ենք նատրիումի հիդրօքսիդի նոսր լուծույթներում՝ կապարից պատրաստված կատոդի վրա:

Մենք գտել ենք 4-դիրուտիլամինո-րուտանոլ-2-ի ելքերի մեծացմանը նպաստող փորձի հետևյալ պայմանները. կատոդ-կապար, կաթոլիտնատրիումի հիդրօքսիդի 20/0-անոց լուծույթ (100,0 մլ) + 4-դիրուտիլամինո-րուտանոն-2 (10,0 գ), անոդ-սլդինձ, անոդիա-նատրիումի հիդրօքսիդի 20/0-անոց լուծույթ, ջերմաստիճանը — 50°, լարվածությունը — 6,0 վոլտ, հոսանքի ուժը — 4,8 ամպեր, հոսանքի խտությունը կատոդի վրա — 0,2 ամպեր/սմ²: էլեկտրոլիտի միջով անց է կացվել 5,4 ամպեր — ժամ էլեկտրականություն, որը մոտավորապես երկու անգամ գերազանցում է թեորետիկ անհրաժեշտ քանակությունը: Նըշված պայմաններում ստացված է 7,0 գ ամինոսպիրտ, որը կազմում է թեորիայի 69,30/0:

Եզրակացություն: Մշակված է 4-դիրուտիլամինո-րուտանոն-2-ից էլեկտրաքիմիական վերականգնման ճանապարհով 4-դիրուտիլամինո-րուտանոլ-2 ստանալու լաբորատոր եղանակ:

Վերականգնման պրոդուկտի ելքերը նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթներում կապարից պատրաստված կատոդի վրա հասնում են 69,30/0:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Г. Л. Папаян, Канд. диссертация, Химический ин-т АН АрмССР, Ереван, 85—87 (1956). 2. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, Химтеорет., стр. 291, Л., 1937.