

А. Т. Бабалян и А. Г. Терзян

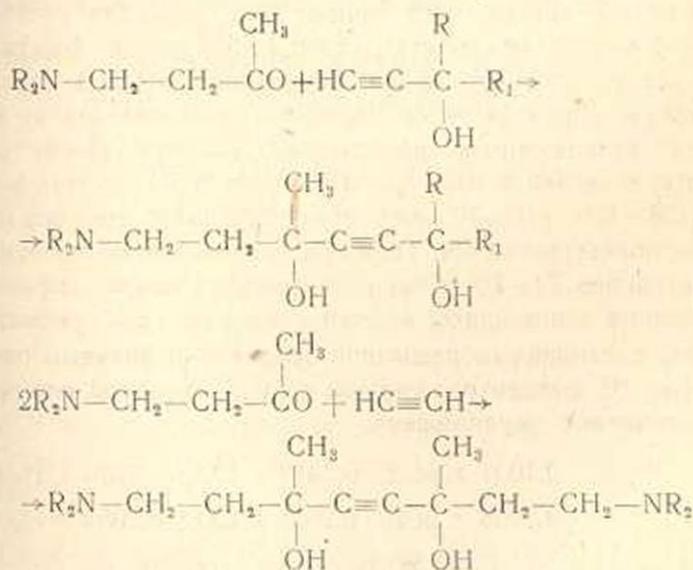
### Синтез ацетиленовых аминокгликолей

На основе метода получения ацетиленовых спиртов А. Е. Фаворского [1] одной из нас [2] был разработан способ синтеза ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей. Было показано также, что в присутствии едкого кали кетоны хорошо конденсируются не только с ацетиленом, но и с ацетиленовыми спиртами [3].

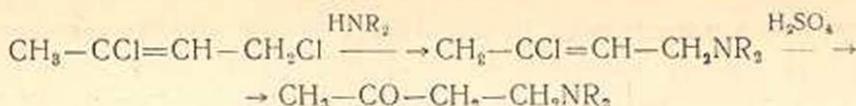
Интересно было выяснить применимость едкого кали в реакции конденсации ацетилена, а также ацетиленовых спиртов с аминокетонами.

В литературе описано получение ацетиленовых аминокгликолей конденсацией ацетилена с  $\gamma$ -диэтиламинопентаном в присутствии амида натрия [4], а также и из 1,5-дифенил-1-аминопентен-4-она-3 по способу Иоцича [5].

В настоящей работе описан синтез ацетиленовых amino- и диамино- $\gamma$ -гликолей конденсацией ацетилена и ацетиленовых спиртов с  $\beta$ -диалкиламинобутанолами в присутствии порошка едкого кали.



$\beta$ -Диалкиламинобутаноны получались сернокислотным гидролизом 1-диалкиламино-3-хлорбутенов-2 [6], получаемых взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с соответствующими вторичными аминами [7]

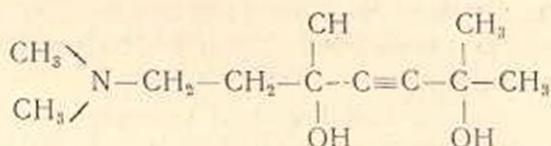


Выхода аминоацетиленовых  $\gamma$ -гликолей составляли 20—50% теоретического количества. При взаимодействии  $\beta$ -диалкиламинобутанонов с ацетиленовыми спиртами, в результате щелочного расщепления последних на кетон и ацетилен, наряду с ожидаемым аминоацетиленовым  $\gamma$ -гликолем образуется также и ацетиленовый  $\gamma$ -гликоль симметричного строения, соответствующий взятому ацетиленовому спирту.

Ацетиленовые  $\gamma$ -гликоли дают обычно окрашивание с концентрированной серной кислотой. Окрашивают серную кислоту и синтезированные нами аминоацетиленовые  $\gamma$ -гликоли, в то время как диаминоацетиленовые  $\gamma$ -гликоли окрашивания не дают.

### Описание опытов

#### 1-Диметиламино-3,6-диметилгептин-4-диол-3,6



В реакционную колбу, содержащую 20 г порошка едкого кали и 50 мл абсолютного эфира, был добавлен раствор 11,5 г (0,1 моля)  $\beta$ -диметиламинобутанона и 8,4 г (0,1 моля) 3-метилбутин-1-ола-3 в 50 мл абсолютного эфира. Затвердевшая смесь была подвергнута гидролизу через 48 часов. Эфирный слой отделен от водного и высушен обезвоженным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5,5 г густого масла, кипящего при 138—140° (10—12 мм). На следующий день вся масса оказалась закристаллизовавшейся. Перекристаллизованное из бензина вещество плавится при 74—76°. Оно растворимо в спирте, эфире и воде. При нагревании с порошком едкого кали вещество разлагается с выделением ацетилена (образование осадка с аммиачным раствором окиси серебра). С концентрированной серной кислотой вещество дает красно-коричневое окрашивание.

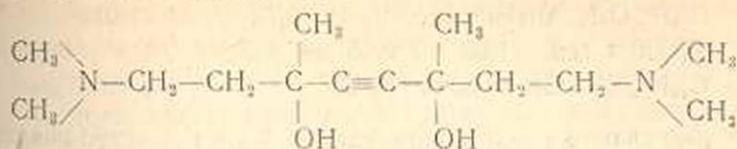
0,1031 г вещ.: 0,2510 г CO<sub>2</sub>; 0,1010 г H<sub>2</sub>O;

0,1035 г вещ.: 0,2664 г CO<sub>2</sub>; 0,1058 г H<sub>2</sub>O.

Найдено: % С 66,39; 66,35; % Н 10,99; 10,73;  
C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено: % С 66,33; % Н 10,56.

0,0297 г вещ.: 3,15 мл 0,05 н.-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> М 209,8.  
C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено: М 199.

## 1,8-Ди (диметиламино)-3,6-диметилоктин-4-диол-3,6.



К охлажденной смеси 27 г порошка едкого кали и 60 мл абсолютного эфира добавлен раствор 15,7 г β-диметиламинобутанона в 60 мл абсолютного эфира. Через смесь, при непрерывном перемешивании, пропущен ток сухого ацетилена. Почти не загустевшая реакционная смесь слегка окрасилась. Полученный после гидролиза эфирный раствор был высушен сернокислым натрием. После отгонки эфира осталось масло, которое было перегнано в вакууме. Получено 7,6 г кипящего при 129,5–130,5° (4 мм) густого маслообразного вещества светло-кремового цвета. Вскоре вещество полностью закристаллизовалось. Т. пл. 92–94° (из петролейного эфира). Выход—43% теоретического.

0,1031 г вещ.: 0,2474 г CO<sub>2</sub>; 0,1034 г H<sub>2</sub>O.

Найдено: % С 65,44; % Н 11,10.

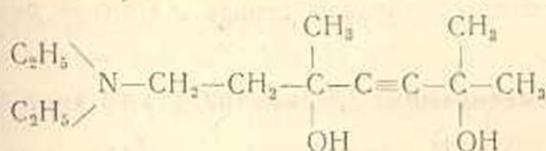
C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено: % С 65,62; % Н 10,94;

0,0268 г вещ.: 4,22 мл 0,5 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> М 254.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> N<sub>2</sub>. Вычислено: М 256.

При нагревании с порошком едкого кали вещество разлагается с выделением ацетилена (образование ацетиленового серебра). С концентрированной серной кислотой окрашивания не наступает.

## 1-Диэтиламино-3,6-диметилгептин-4-диол-3-6



Раствор 14,3 г β-диэтиламинобутанона и 8,4 г 3-метилбутин-1-ола-3 в 50 мл эфира постепенно прибавлен к смеси 20 г порошка едкого кали и 50 мл эфира. Реакция велась вначале при охлаждении ледяной водой, а затем реакционная смесь была оставлена при комнатной температуре. Смесь подвергнута гидролизу на следующий день. Получено 4,5 г кипящего при 114° (2 мм) светло-желтого густого вещества

d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9348; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4688;      Найдено: MR<sub>D</sub> 67,62.

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>1</sub>≡      Вычислено: MR<sub>D</sub> 67,46.

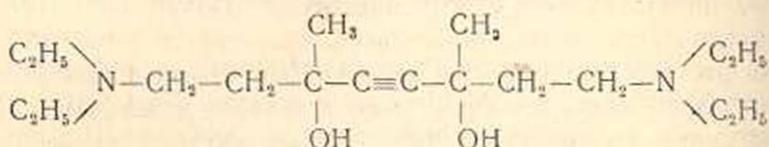
0,1140 г вещ.: 0,2874 г CO<sub>2</sub>; 0,1144 г H<sub>2</sub>O;

0,1194 г вещ.: 0,3014 г CO<sub>2</sub> 0,1214 г H<sub>2</sub>O.

Найдено: % С 68,75; 68,84; % Н 11,15; 11,29.  
 $C_{18}H_{28}O_2N$ . Вычислено: % С 68,72; % Н 11,01.  
 0,0236 г вещ.: 1,03 мл 0,05 н- $H_2SO_4$  М 229.  
 $C_{13}H_{22}O_2N$ . Вычислено: М 227.

При нагревании с порошком едкого кали вещество разлагается, выделяя ацетилен. С концентрированной серной кислотой дает красно-коричневое окрашивание.

### 1,8-Ди(диэтиламино)-3,6-диметилоктин-4-диол-3,6



К 25 г едкого кали и 60 мл абсолютного эфира прибавлен раствор 21,5 г β-диэтиламинобутанола в 60 мл эфира. Затем, при непрерывном перемешивании реакционной смеси, пропущен ток сухого ацетилена. Реакционная смесь подвергнута гидролизу через двое суток. Получено кристаллическое вещество с т. пл. 57–58°.

0,1087 г вещ.: 0,2747 г  $CO_2$ ; 0,1154 г  $H_2O$ .

Найдено: % С 69,29; % Н 11,78.

$C_{18}H_{28}O_2N_2$ . Вычислено: % С 69,23; % Н 11,53.

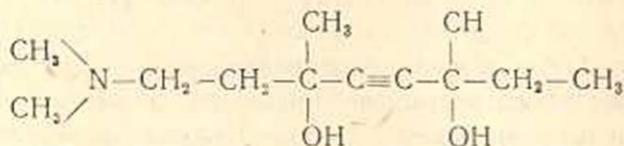
0,0110 г вещ.: 1,6 мл 0,05 н- $H_2SO_4$  М 306.

0,0512 г вещ.: 6,7 мл 0,05 н- $H_2SO_4$  М 304.

$C_{18}H_{28}O_2N_2$ . Вычислено: М 312.

При нагревании с едким кали вещество разлагаясь выделяет ацетилен. С концентрированной серной кислотой окрашивания не дает.

### 1-Диметиламино-3,6-диметилоктин-4-диол-3,6



Раствор 11,5 г β-диметиламинобутанола и 9,8 г 3-метилпентин-1-ола-3 в 70 мл эфира постепенно, при охлаждении водой прибавлен к 25 г порошка едкого кали в 70 мл эфира. Гидролиз незагустевшей смеси произведен через двое суток. Аминосоединения экстрагированы из эфирного слоя разбавленной соляной кислотой, после чего раствор высушен и эфир отогнан. Получено около 3 г симметричного ацетиленового γ-гликоля с т. пл. 54°. Гликоль этот образовался из 3-метилпентин-1-ола-3 и метилэтилкетона, полученного в результате щелочного расщепления 3-метилпентин-1-ола-3.

К солянокислому водному слою прибавлен избыток щелочи и освободившиеся амины экстрагированы эфиром. После отгонки эфира от высушенного раствора остаток перегнан в вакууме. Получено 10,8 г густого светло-кремового вещества, перегоняющегося при 126–127° (5 мм). Выход—50,7% теоретического.

$d_4^{27}$  0,9552;  $n_D^{27}$  1,4705; Найдено:  $MR_D$  62,43:

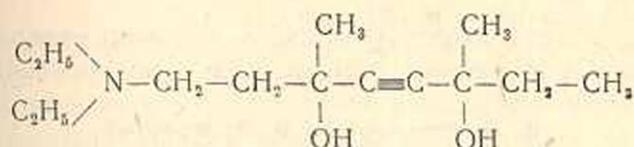
$C_{13}H_{23}O_2N$   $\equiv$  Вычислено:  $MR_D$  62,84

0,1438 г вещ.: 0,3562 г  $CO_2$ ; 0,1407 г  $H_2O$ .

Найдено: % С 67,55; % Н 10,87.

$C_{12}H_{22}O_2N$ . Вычислено: % С 67,60; % Н 10,84

### 1-Диэтиламино-3,6-диметил октин-4-диол-3,6



Раствор 17,87 г  $\beta$ -диэтиламинобутанона и 12,25 г 3-метилпентин-1-ола-3 в 70 мл абсолютного эфира постепенно прилит к 25 г порошка едкого кали в 70 мл эфира. Гидролиз произведен через трое суток. Из эфирного раствора аминоксоединения извлечены разбавленной соляной кислотой. После сушки эфирного раствора и отгонки растворителя получено 4,1 г 3,6-диметил октин-4-диола-3,6.

Кислый водный раствор нейтрализован щелочью и амины экстрагированы эфиром. Эфирный раствор высушен поташем, и эфир отогнан. После разгонки оставшегося масла получено 5,7 г невошедшего в реакцию диэтиламинобутанона и 13,6 г густого вещества, перегоняющегося при 127–129° (1 мм).

$d_4^{30}$  0,9345  $n_D^{30}$  1,4680; Найдено:  $MR_D$  71,69.

$C_{14}H_{27}O_2N$   $\equiv$  Вычислено:  $MR_D$  72,07.

0,1176 г вещ.: 0,2991 г  $CO_2$ ; 0,1206 г  $H_2O$ .

Найдено: % С 69,3; % Н 11,39.

$C_{14}H_{27}O_2N$ . Вычислено: % С 69,70; % Н 11,20.

0,0624 г вещ.: 5,08 мл 0,05 н- $H_2SO_4$  М 245,6

$C_{14}H_{27}O_2N$ . Вычислено: М 241.

При нагревании с едким кали вещество разлагается с выделением ацетилена. С концентрированной серной кислотой дает красно-коричневое окрашивание.

### Выводы

1. Показано, что аминоксоединения  $\gamma$ -гликоли могут быть получены конденсацией ацетилена и ацетиленовых спиртов с аминокетонами в присутствии порошка едкого кали.

2. Синтезировано шесть до настоящего времени не описанных аминокетилиновых  $\gamma$ -гликолей.

3. Установлено, что симметричные диаминоацетиленовые  $\gamma$ -гликоли с концентрированной серной кислотой окрашивания не дают.

Химический Институт  
Академии Наук Армянской ССР.

Поступило 21 XII 1949.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский—Авторское свидетельство № 31017.
2. А. Т. Бабалян, Б. Акопян, Р. С. Гюли-Кевкян—ЖОХ, 9, 1631 (1939).
3. А. Т. Бабалян—ЖОХ, 10 480, 1177 (1940).
4. Н. Непеска—Chem. Abs. 31, 5792<sup>a</sup> (1937).
5. В. Д. Яснопольский—ЖОХ, 19, 300 (1949).
6. А. Т. Бабалян и А. Г. Терзян—ДАН Арм. ССР, 9, № 3, 105 (1948);
7. А. Т. Бабалян и А. А. Григорян—ДАН Арм. ССР, 6, № 5, 143, (1947).

Ա. Թ. Բաբայան եւ Ա. Գ. Թերջյան

### ԱՄԻՆՈԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Այս աշխատանքը, ինչպես նաև նրա մեկփոխարինված ածանցյալները, կծու կալիումի ներկայությամբ հեշտությամբ մտնում են սեպտիկայի մեջ կեանքի նկատմամբ համապատասխան ապահովման պայմաններ և զրկոյններ:

Հետաքրքիր էր պարզել կծու կալիումի օդազորման հնարավորություններն ամինոացետիլենային գլիկոլներ սինթեզելու համար:

Իրականության մեջ հայանի են ապետիլենային ամինոգլիկոլները ընդամենը մի քանի ներկայացուցիչ: Սակայն նրանք սինթեզված են եղել Իոդիլի եղանակով, ինչպես նաև նատրիումիդի ներկայությամբ ապետիլենի ու ամինոկետոնի փոխադրեցությամբ: Ներկա աշխատանքում զույգ է արված որ, թե ազատ ապետիլենը և թե մեկփոխարինված ապետիլենային ապերաները կծու կալիումի ներկայությամբ մտնում են սեպտիկայի մեջ  $\beta$ -գլիկոլիլամինոբուտանոնների նկատմամբ համապատասխան ամինոացետիլենային գլիկոլներ:

Սինթեզված են նեոպեպտիլենային և գլի-ամինոացետիլենային գլիկոլները:

1. 1-գլիմեթիլամինո-3,6-գլիմեթիլհեպտին-4-գլիոլ-3,6.
2. 1,8-գլի-(գլիմեթիլամինո)-3,6-գլիմեթիլօկտին-4-գլիոլ. 3,6.
3. 1-գլիմեթիլամինո-3,6-գլիմեթիլհեպտին-4-գլիոլ-3,6.
4. 1,8-գլի-(գլիմեթիլամինո)-3,6-գլիմեթիլօկտին-4-գլիոլ. 3,6.
5. 1-գլիմեթիլամինո-3,6-գլիմեթիլօկտին-4-գլիոլ-3,6.
6. 1-գլիմեթիլամինո-3,6-գլիմեթիլօկտին-4-գլիոլ-3,6.

Նկատված է, որ գլիամինոացետիլենային գլիկոլները խիստ ձժմբական թթվի հետ գունավորում չեն ապրում: