

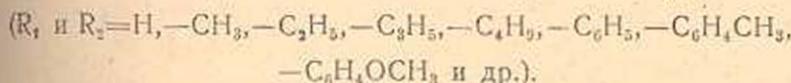
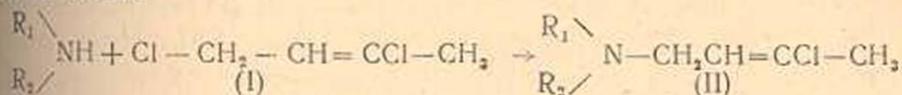
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян

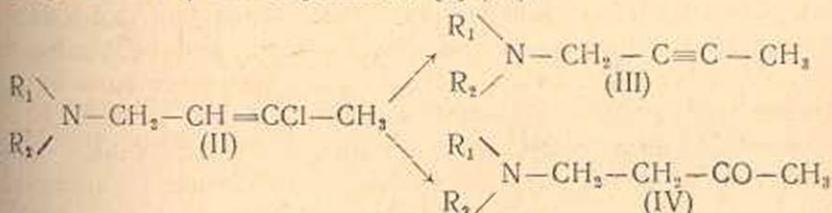
Синтез β-диалкиламинобутанонов

Сообщение III

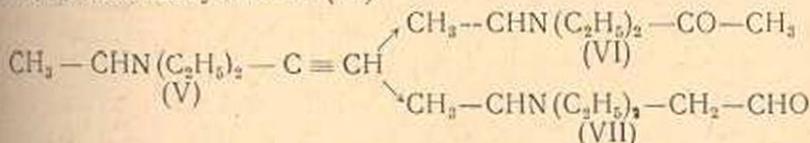
Ранее было показано [1], что 1,3-дихлорбутен-2 (I) является удобным исходным сырьем для получения 1-амино-3-хлорбутенов-2 (II) по схеме:



Было показано также, что из 1-амино-3-хлорбутенов-2 (II) легко можно переходить как к 1-аминобутинам-2 (III), представителям пока что мало изученного ряда органических соединений — аминаоацетиленов [2, а], так и к β-аминобутанонам [2] (IV):



Представляло определенный интерес получить β-аминобутаноны (IV) также и гидратацией 1-аминобутинов-2 (III). Розе и Уидон [3] указывают, что при гидратации 3-диэтиламинобутина-1 (V) получается 3-диэтиламинобутанон-2 (VI):



При этом, как это видно из схемы, возможно также и образование 3-диэтиламинобутанала (VII).

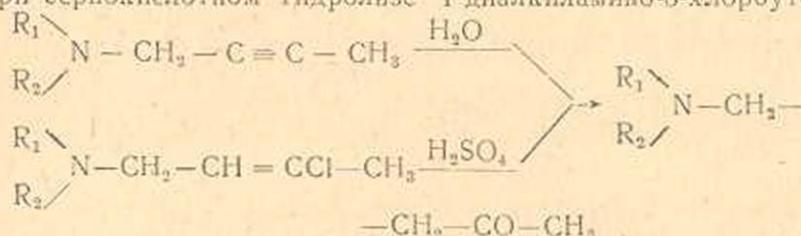
Обычно при гидратации однозамещенных ацетиленовых углеводородов образуются кетоны и, казалось, нет ничего удивительного в том, что упомянутые авторы получили кетон. Однако это не так, потому что присутствие аминогруппы в α-положении к ацетиленовой связи должно оказывать определенное действие на гидратацию этой

связи. Можно было ожидать, что это действие будет направлено в сторону образования β -карбонильного соединения, а не α -, как это имеет место в случае гидратации 3-диэтиламинобутина-1 (V).

Интересно было выяснить влияние α -аминогруппы на гидратацию ацетиленовой связи.

Получаемые нами 1-диалкиламино-бутин-2 представлялись нам очень подходящими для этой цели. И действительно, соединения эти являются симметричным бутинном, у которого в одной из метильных групп атом водорода заменен диалкиламинной группой. Следовательно, положение карбонильной группы у продукта их гидратации целиком будет зависеть от влияния имеющейся в молекуле аминогруппы.

Опыты показали, что при гидратации 1-диалкиламинобутин-2 (III) образуются те же самые 1-диалкиламинобутанон-3 (IV), что и при сернокислотном гидролизе 1-диалкиламино-3-хлорбутен-2 (II).



Таким образом, доказывается, что влияние аминогруппы, находящейся в α -положении к ацетиленовой связи, при гидратации этой связи, приводит к образованию карбонильной группы в β -положении. Следовательно, при гидратации 3-диэтиламинобутина-1 (V) образование α -диэтиламинокарбонильного соединения происходит не в согласии с влиянием диэтиламинной группы, а вопреки этому влиянию.

Являясь однозамещенным ацетиленовым соединением, 3-диэтиламинобутин-1 при гидратации стремится образовать карбонильную группу у второго углеродного атома. С другой стороны, аминогруппа, находящаяся в α -положении к ацетиленовой связи, влияет в направлении образования карбонильной группы в β -положении, т. е. у первого углеродного атома. Результат гидратации показывает, что первое влияние сильнее, вследствие чего, вопреки влиянию аминогруппы, образуется α -диэтиламинокарбонильное соединение.

В настоящей работе описываются сернокислотный гидролиз 1-диаллиламино- и 1-дибутиламино-3-хлорбутен-2, а также гидратация 1-диметиламино-, 1-диэтиламино-, 1-диаллиламино- и 1-дибутиламинобутин-2. Во всех этих случаях в результате были получены соответствующие β -диалкиламинобутаноны.

Экспериментальная часть

1-диаллиламино-3-хлорбутен-2. К раствору 111 г диаллиламина в 20 мл бензола прибавлено 71,8 г 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь время от времени перемешивалась. Выпавший осадок был от-

фильтрован, промыт бензолом, высушен. Получено 67,5 г солянокислого диаллиламина. После отгонки растворителя фильтрат дважды перегнан в вакууме. Получено 91,85 г (86,4 проц. теоретического) приятно пахнущей жидкости, кипящей при 199—202° (680 мм) и при 132—134° (74 мм). d_4^{20} 0,9345; n_D^{20} 1,4800; MR_D 56,36.

$C_{10}H_{16}NClF_2$. Вычислено: MR_D 55,78.

0,1114 г вещ.: 0,0856 г AgCl; % Cl 19,00.

0,1146 г вещ.: 0,0888 г AgCl; % Cl 19,00.

0,0748 г вещ.: 8,13 мл 0,05 н H_2SO_4 . Найдено M 187.

$C_{10}H_{16}NCl$. Вычислено %: Cl 19,13; M 185,5.

Пикрат, перекристаллизованный из воды, плавится при 54—58°.

1-Дибутиламино-3-хлорбутен-2. К 100 г (0,8 моля) дибутиламина в 30 мл бензола прибавлен раствор 48,5 г (0,4 моля) 1,3-дихлорбутена-2 в 20 мл бензола. На следующий день выпавший осадок отфильтрован. Получено 58,4 г солянокислого дибутиламина. Фильтрат дважды перегнан в вакууме. Получено 81,6 г (96,94 проц.) бесцветной жидкости с т. к. 115—115,5° (12 мм). d_4^{20} 0,8938; n_D^{20} 1,4600; MR_D 65,63.

$C_{17}H_{24}NClF_2$. Вычислено: MR_D 65,95.

0,1092 г вещ.: 0,0718 г AgCl; % Cl 16,28.

0,0417 г вещ.: 3,81 мл 0,05 н H_2SO_4 . Найдено M 218,2.

$C_{17}H_{24}NCl$. Вычислено %: Cl 16,29; M 217,5.

Для 1-дибутиламино-3-хлорбутена-2 в литературе [1,а] приводятся следующие данные:

т. к. 138—139° (35 мм); d_4^{20} 0,9007; n_D^{20} 1,4563; MR_D 65,74.

Сернокислотный гидролиз 1-диаллиламино-3-хлорбутена-2 в 1-диаллиламинобутанон-3. 45 г 1-диаллиламино-3-хлорбутена-2 омылено 88 мл концентрированной серной кислоты сначала при охлаждении, затем при нагревании на водяной бане (40—60°).

После нейтрализации реакционной смеси амины экстрагированы эфиром. Получено 30,1 г (74,3 проц.) бесцветной жидкости с т. к. 86—86,5° (3,5 мм). $d_4^{17,5}$ 0,8922; $n_D^{17,5}$ 1,4650; MR_D 51,74;

$C_{10}H_{17}NOF_2$. Вычислено: MR_D 51,30;

0,1102 г вещ.: 0,2882 г CO_2 , 0,1028 г H_2O .

0,0451 г вещ.: 5,43 мл 0,05 н H_2SO_4 .

Найдено %: C 71,32; H 10,36; M 166.

$C_{10}H_{17}NO$. Вычислено %: C 71,85; H 10,18; M 167.

Сернокислотный гидролиз 1-дибутиламино-3-хлорбутена-2 в 1-дибутиламинобутанон-3. 52 г (0,24 моля) 1-дибутиламино-3-хлорбутена-2 омылено 80 мл концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь в течение нескольких дней нагревалась на водяной

бане (40—70°). Получено 45 г (93%) маслообразной жидкости, перегоняющейся при 114—116° (22 мм). d_4^{20} 0,8735; n_D^{20} 1,4487; MR_D 61,07.

$C_{12}H_{25}ON$. Вычислено: MR_D 61,46.

0,1304 г вещ. : 9,4 мл N_2 (23°, 680 мм).

0,0702 г вещ. : 6,95 мл. 0,05 н H_2SO_4 .

Найдено %: N 7, 43; M 199.

$C_{12}H_{25}ON$. Вычислено %: N 7,03; M 199.

1-Диаллиламинобутин-2. Реакционная смесь из 22,3 г 1-диаллиламино-3-хлорбутена-2 и 14 г едкого кали в 60 мл спирта в течение 6 часов кипятилась с обратным холодильником. После фильтрования и удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 16,3 г (90,5 проц.) бесцветной, приятно пахнущей жидкости, кипящей при 112—113° (62 мм). d_4^{22} 0,8424; n_D^{22} 1,4732. Найдено MR_D 49,65.

$C_{10}H_{15}N_2F_2$. Вычислено: MR_D 49,40.

Определение хлора в хлоргидрате.

0,1046 г вещ. : 0,0815 г $AgCl$; % Cl 19,29;

0,1376 г вещ. : 18,52 мл 0,05 н H_2SO_4 . Найдено: M 148,6.

$C_{10}H_{15}NCl$. Вычислено %: Cl 19,11; M 149.

Пикрат плавится при 96—98°

1-дibuтиламинобутин-2. 21,75 г 1-дibuтиламино-3-хлорбутена-2, 18 г едкого кали в 50 мл спирта в течение 7 часов кипятились с обратным холодильником. После фильтрования и отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 13,8 г (76,2 проц.) бесцветной жидкости, кипящей при 121—122° (18 мм). d_4^{20} 0,8180; n_D^{20} 1,4513, MR_D 59,45.

$C_{12}H_{23}N$. Вычислено: MR_D 59,55.

(По литературным данным [4] вещество это обладает следующими свойствами: т. к. 97,5—98° (10 мм); d_4^{25} 0,8139; n_D^{25} 1,4465).
0,1280 г вещ. : 0,3740 г CO_2 ; 0,1476 г H_2O . Найдено %: C 79,50; H 12,78.
0,0388 г вещ. : 3,68 мл 0,05 н. H_2SO_4 . Найдено M 183,3.

$C_{12}H_{23}N$. Вычислено %: C 79,55; H 12,71; M 181.

Гидратация 1-диметиламинобутин-2 в 1-диметиламинобутанон-3. К смеси 48,5 г (0,5 моля) 1-диметиламинобутин-2 (полученного ранее описанным нами способом [2]) и 37,5 мл воды при постоянном перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлено 150 мл крепкой серной кислоты, а затем 5 г сернокислой ртути. Реакционная смесь в течение 1,5 часа нагревалась на водяной бане. После нейтрализации реакционной смеси освободившийся амин экстрагирован эфиром. Получено 43,8 г (76,4 проц.) жидкости, кипящей при 56—58° (17 мм). d_4^{17} 0,8731; n_D^{17} 1,4318; MR_D 34,15.

$C_6H_{13}ON$. Вычислено: MR_D 33,85.

Эти данные совпадают с константами 1-диметиламинобутано-

ва-3, полученного нами [2,а] серно-кислотным гидролизом 1-диметиламино-3-хлорбутена-2.

0,0968 г вещ. : 0,2237 г CO_2 ; 0,1010 г H_2O .

0,1358 г вещ. : 0,3140 г CO_2 ; 0,1382 г H_2O .

Найдено %: С 63,02; 63,06; Н 11,55; 11,3.

0,170 г вещ. : 28,44 мл 0,05 н H_2SO_4 ; М 115,7.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$. Вычислено %: С 62,61; Н 11,3; М 115.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 108° . Смешанная проба с пикратом 1-диметиламинобутанона-3, приготовленного нами [2,а] сернокислотным гидролизом 1-диметиламино-3-хлорбутена-2, имеющего т. пл. 108° , не дает депрессии.

Гидратация 1-диэтиламинобутана-2 в 1-диэтиламинобутанон-3. К смеси 20 г 1-диэтиламинобутана-2 (полученного ранее описанным нами способом [2,а]) и 12 мл воды, при охлаждении и перемешивании, прибавлено 48 мл крепкой серной кислоты (уд. вес 1,84) и 0,8 г сернокислой ртути. Реакционная смесь в течение 1,5 часа нагревалась на водяной бане. После нейтрализации амины экстрагированы эфиром. Получено 23,2 г (81,18 проц.) бесцветной маслообразной жидкости, кипящей при $73-74^\circ$ (15 мм) и $86-89^\circ$ (20 мм).

d_4^{20} 0,8726; n_D^{20} 1,4397; M_{RD} 43,23.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено M_{RD} 43,09.

0,1064 г вещ. : 10,5 мл N_2 (20° , 678 мм); % N 10,26.

0,0980 г вещ. : 13,25 мл 0,05 н. H_2SO_4 . Найдено М 147.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено %: N 9,78; М 143.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при $54-56^\circ$. Смешанная проба с пикратом 1-диэтиламинобутанона-3, полученного нами [2,а] сернокислотным гидролизом 1-диэтиламино-3-хлорбутена-2, имеющим т. пл. $54-56^\circ$, не дает депрессии.

Гидратация 1-диаллиламинобутана-2 в 1-диаллиламинобутанон-3. К 12,2 г 1-диаллиламинобутана-2 и 7,5 мл воды, при охлаждении и перемешивании, прибавлено 30 мл серной кислоты (уд. вес 1,84) и 0,6 г сернокислой ртути. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение одного часа. Получено 5,8 г (42,5 проц.) бесцветной жидкости, кипящей при $86-88^\circ$ (4 мм). d_4^{20} 0,8900;

n_D^{20} 1,4635; M_{RD} 51,72,

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ONF}_2$. Вычислено: M_{RD} 51,30.

0,0938 г вещ. : 0,2490 г CO_2 ; 0,0890 г H_2O .

Найдено %: С 72,3; Н 10,54.

0,0266 г вещ. : 3,18 мл 0,05 н H_2SO_4 ; М 167,1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$. Вычислено %: С 71,85; Н 10,18; М 167.

Гидратация 1-дибутиламинобутана-2 в 1-дибутиламинобутанон-3. К раствору 9,05 г, 1-дибутиламинобутана-2 в 26 г 90 % водного

метилового спирта и 3 мл воды, при перемешивании и охлаждении, прибавлено 1,7 мл крепкой серной кислоты и 0,3 г сернокислой ртути. Смесь в течение одного часа нагревалась на водяной бане (60°). Затем тремя порциями, через каждые два часа, прибавлено еще 0,9 г сернокислой ртути. Перемешивание продолжалось еще два часа. Дальнейшая обработка аналогична предыдущим. Получено 3,8 г (38,2 проц.) бесцветной жидкости с т. к. 114—116° (22 мм).

d_4^{20} 0,8603; n_D^{20} 1,4472, MR_D 61,82.

$C_{12}H_{25}ON$. Вычислено: MR_D 61,46.

0,0973 г вещ. : 0,2564 г CO_2 ; 0,1106 г H_2O .

0,0916 г вещ. : 0,2420 г CO_2 ; 0,1032 г H_2O .

Найдено %: С 71,86; 72,05; Н 12,86; 12,51.

0,0472 г вещ. : 4,7 мл 0,05 N H_2SO_4 . Найдено М 200,6.

$C_{12}H_{25}ON$. Вычислено %: С 72,36; Н 12,56; М 199.

Выводы

1. На примерах 1-диметил-, 1-диэтил-, 1-диаллил- и 1-дибутил-аминобутинов-2 показано, что влияние аминогруппы, находящейся в α -положении к ацетиленовой связи, при гидратации последней направлено в сторону образования карбонильной группы в β -положении.

2. Сернокислотным гидролизом 1-диаллил- и 1-дибутиламино-3-хлорбутенов-2 получены соответствующие 1-диалкиламинобутаноны-3.

3. Впервые получены и описаны: 1-диаллиламино-3-хлорбутен-2, 1-дибутиламино-3-хлорбутен-2, 1-диаллиламинобутин-2, 1-диаллиламинобутанон-3 и 1-дибутиламинобутанон-3.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян и А. А. Григорян—ДАН Арм. ССР, VI, № 5, 143, 1947. О. Wichterle и M. Hudlicky—С. А. 41. 4148 и 4793, 1947.
2. А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян—ДАН Арм. ССР, IX, 3, 105, 1948; А. Т. Бабаян и Н. П. Гамбарян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), III, № 6, 1950.
3. J. D. Rose и B. C. L. Weedon—Soc., 782, 1949.
4. R. F. Parcell и C. B. Pollard.—J. Am. Chem. Soc., 72, 7, 3312, 1950.

Ա. Թ. Բաբայան եւ Ա. Գ. Թերզյան

ԳԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՒՍԱՆՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Հաղորդում III

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախկինում ցույց է տրվել, որ 1,3-դիբրո-2-բուտենը (I) հարմար էրանյութ է հանդիսանում 1-ամինո-3-բրո-2-բուտենների (II) ստանալու համար: Ցույց է տրվել նաև, որ 1-ամինո-3-բրո-2-բուտեններից (II) հեշտությամբ կարելի է անցնել ինչպես 1-ամինո-2-բուտեններին (III), այնպես էլ β -ամինոբուտանոններին (IV):

Հեռաքրքիր էր β-ամինորուտանոններ ստանալ նաև 1-ամինո-2-բուտինների (III) հիդրատացմամբ: Այդ մեզ առավել էս հեռաքրքիր էր թվում այն պատճառով, որ այդպիսով մենք կկարողանայինք պարզել ացետիլենային կապի նկատմամբ α-դիրքում գտնվող ամինո-խմբի ազդեցությունն այդ կապի հիդրատացման վրա: Եվ իրոք, մեր ստացած 1-դիալիլամինո-2-բուտիններն (III) իրենցից ներկայացնում են սիմետրիկ կառուցվածքի բուտին, որի մեթիլ խմբերից մեկի մաս ջրածնական ատոմը փոխարինված է դիալիլամինո-խմբով: Հեռաքրար այդ միացությունների հիդրատացման հետևանքով ստացված ամինոկետոններում կարբոնիլ խմբի դիրքն ամբողջովին կախված պիտի լինի մոլեկուլում եղած ամինո-խմբի ազդեցությունից:

Փորձերը ցույց տվին, որ 1-դիալիլամինո-2-բուտինների (III) հիդրատացումով ստացվում են նույն β-ամինորուտանոններն (IV), ինչ որ ստացվում է 1-դիալիլամինո-3-քլոր-2-բուտենները ծծմբական թթվով սապոնացնելիս: Այսպիսով, ապացուցված է, որ ացետիլենային կապի նկատմամբ α-դիրքում գտնվող ամինոխումբն այդ կապը հիդրատացնելիս կարբոնիլ խմբի առաջացումն ուղղում է դեպի β-դիրքը:

Հեռաքրար Ռոդեի և Ուիդնի աշխատանքում նկարագրված 3-դիէթիլամինո-1-բուտինի հիդրատացումով α-դիէթիլ-ամինոկետոնի առաջացումը տեղի է ունեցել ոչ ամինոխմբի ազդեցությամբ, այլ նրան հակառակ: Այդ բացատրվում է նրանով, որ վերոհիշյալ միացության հիդրատացման ժամանակ կա երկու ազդեցություն՝ ամինոխումբը կարբոնիլ խմբին ուղղում է դեպի β-դիրքը, իսկ միացությունը, լինելով մեկ տեղակալված ացետիլենային միացություն, հիդրատացման ժամանակ ձրդատում է կարբոնիլ խումբն ուղղել դեպի երկրորդ ամիտմինը: Ինչպես երևում է, այդ երկրորդ ազդեցությունը գերակշռող է՝ ստացվել է α-կարբոնիլային միացություն:

Ներկա աշխատությունում նկարագրված են 1-դիալիլ- և 1-դիրուտիլ-ամինո-3-քլոր-2-բուտենի ծծմբաթթվային սապոնեցումը և 1-դիմեթիլ-1-դիէթիլ-, 1-դիալիլ- և 1-դիրութիլամինո-2-բուտինների հիդրատացումը: Այդ բոլոր սեակցիաների արդյունքը լինում է համապատասխան β-դիալիլամինո-բուտանոնների գոյացումը: Աշխատության մեջ նշված նյութերից 1-դիալիլամինո-3-քլոր-2-բուտենը, 1-դիալիլ-ամինո-2-բուտինը, 1-դիալիլամինոբուտան-3-ոնը և 1-դիրուտիլամինոբուտան-3-ոնն առաջին անգամ ստացել ենք մենք: