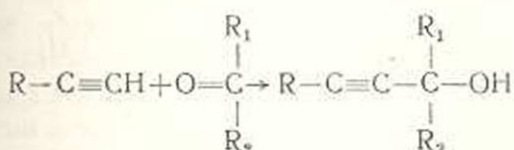


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

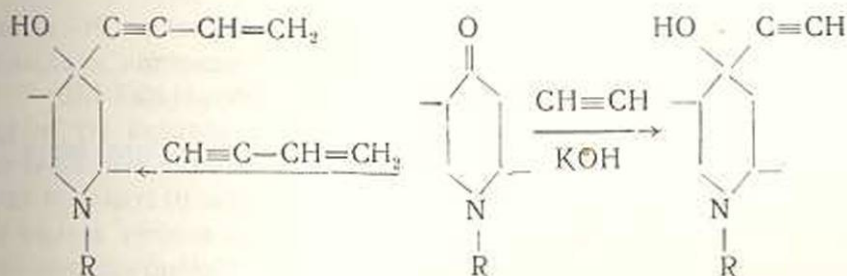
А. Г. Терзян

Синтез и превращения β -(диметиламино)-этил-метил-винилэтинил-карбинола

Открытая А. Е. Фаворским [1] реакция конденсации однозамещенных ацетиленовых углеводородов с карбонильными соединениями



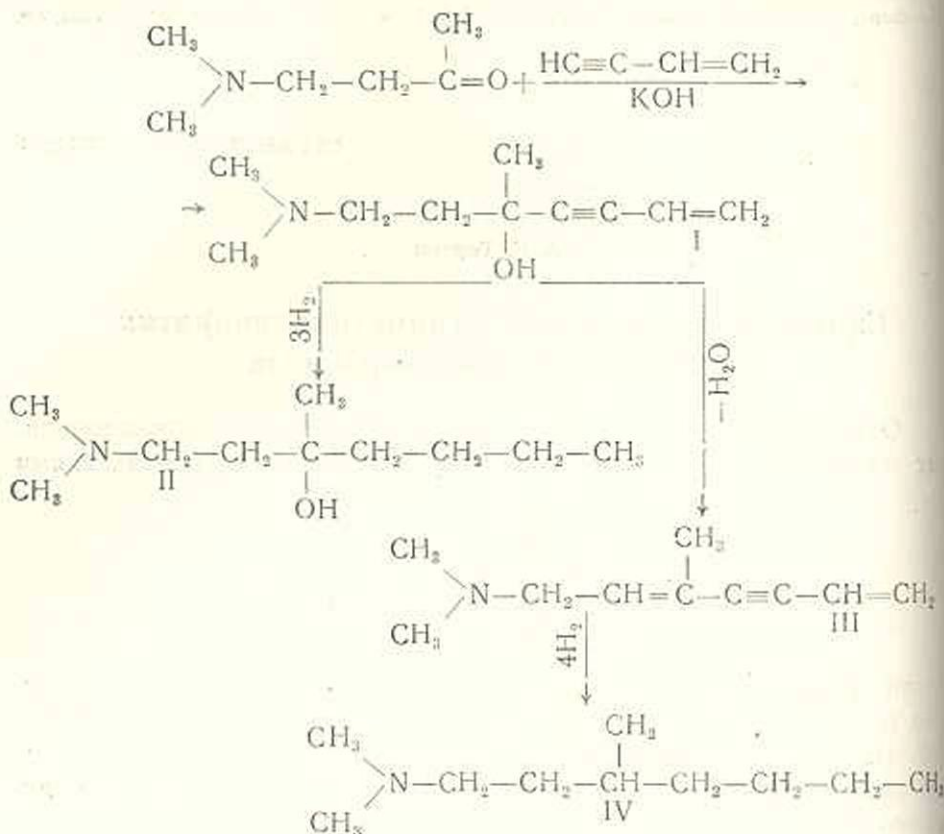
нашла широкое применение в разнообразных синтезах и в настоящее время продолжает оставаться предметом обширных исследований. И. Н. Назаровым и его сотрудниками [2] изучена также конденсация ацетиленовых углеводородов с аминокетонами пиперидинового ряда



Аналогичная конденсация винилацетилена или его гомологов с алифатическими аминокетонами до сих пор не изучалась.

С целью разработки общего способа получения алифатических аминокспиртов винилацетиленового ряда нами начато изучение реакции взаимодействия β -диалкил-аминобутанолов с винилацетиленом. В настоящей работе описана реакция первого представителя этого ряда— β -диметиламинобутанола с винилацетиленом в присутствии едкого кали.

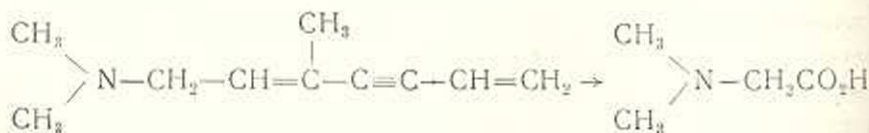
Выяснено, что β -диметиламинобутанол, подобно другим кетонам, в присутствии порошкообразного едкого кали легко конденсируется с винилацетиленом, образуя β -(диметиламино)-этил-метил-винилэтинил-карбинол (I) с выходом, достигающим 75% теории.



При гидрировании в этиловом спирте в присутствии Pt-катализатора ненасыщенный аминокарбинол (I) поглощает три моля водорода с образованием 1-диметиламино-3-метил-гептанола-3 (II).

Дегидратацией сернокислой соли аминокарбинола (I) в присутствии 50%-ной серной кислоты получен 1-диметил-амино-3-метил-2,6-гептадиен-4-ин (III), который при гидрировании в этиловом спирте, в присутствии платинового катализатора, поглощает четыре моля водорода и превращается в насыщенный 1-диметиламино-3-метил-гептан (IV).

Строение продукта дегидрогенизации было установлено путем его окисления марганцевокислым калием; при этом была получена диметиламино-уксусная кислота



Работа в этом направлении продолжается.

Экспериментальная часть

β -(Диметиламино)-этил-метил-винилэтил-карбинол (I). К смеси 40 г порошкообразного едкого кали 80 мл сухого эфира, при постоянном перемешивании и охлаждении смесью льда и соли в течение трех часов, небольшими порциями добавлен раствор 57,5 г β -диметиламино-бутанона и 50 мл винилацетилена в 60 мл сухого эфира. Реакционная смесь перемешивалась 3 часа при охлаждении ледяной водой и 3 часа при комнатной температуре, после чего была оставлена на ночь; на следующий день снова перемешивалась при комнатной температуре 2 часа. Щелочь была отмыта водой (40 мл), эфирный слой отделен от водного, последний экстрагирован эфиром, эфирный раствор высушен сернокислым натрием. Эфир отогнан на водяной бане, а остаток разогнан в вакууме. Получено 61,7 г (74,74% теории) кипящего при 105—107° (17 мм); 112—115° (25 мм) густого масла, обладающего характерным запахом и полностью закристаллизовавшегося при стоянии. После перекристаллизации из бензина вещество плавилось при 36—37°. При продолжительном хранении вещество темнеет; подобно симметричным диамино-адетиленовым γ -гликолам [3], с серной кислотой не дает окрашивания.

0,0606 г вещ. : 7,35 мл 0,05 н. H_2SO_4

0,0828 г вещ. : 9,92 мл 0,05 н. H_2SO_4

Найдено: M 165, 166,8.

$C_{10}H_{17}ON$. Вычислено M=167.

0,1038 г вещ. : 0,2753 г CO_2 ; 0,0984 г H_2O

0,1108 г вещ. : 0,2924 г CO_2 ; 0,1070 г H_2O

Найдено %: C 72,33; 71,97; H 10,53; 10,73.

$C_{10}H_{17}ON$. Вычислено %: C 71,86; H 10,18.

Определение числа гидроксильных групп по Терентьеву:

0,0509 г вещ. : 10 мл CH_3I (28°, 673 мм)

Найдено: Число OH-групп 1.

$C_{10}H_{17}ON$. Вычислено: Число OH-групп 1.

I-Диметиламино-3-метил-гептанол-3 (II). 4,5 г свежеперегнанного вещества растворялось в 20 мл этилового спирта и гидрировалось в присутствии платинового катализатора. Гидрирование вначале шло быстро, но под конец замедлилось. Для полного восстановления требовалось 1,811 л водорода; поглотилось 1,8 л. Катализатор отфильтрован, спирт отогнан и продукт перегнан в вакууме. Получено 3,2 г (63,67% теории) I-диметиламино-3-метил-гептанола-3 (II) с т. кип. 92—94° при 13 мм. Вещество представляет собой бесцветную подвижную жидкость со слабым аминным запахом.

d_4^{20} 0,8475; n_D^{20} 1,4450; MR_D Найдено 54,33

$C_{10}H_{23}ON$. Вычислено MR_D 54,16

0,0502 г вещ.: 2,94 мл 0,1 н. H_2SO_4

Найдено: М 170,1.

$C_{10}H_{23}ON$. Вычислено: М 173;

0,1020 г вещ.: 0,2570 г CO_2 , 0,1224 г H_2O

Найдено %: С 68,72; Н 13,33

$C_{10}H_{23}ON$. Вычислено %: С 69,29; Н 13,30

Определение гидроксильных групп по Терентьеву.

1,0500 г вещ.: 9,3 мл CH_4 (21°, 676 мм)

Найдено: Число OH-групп 1.

$C_{10}H_{23}ON$. Вычислено: Число OH-групп 1.

Хлористоводородная соль, полученная пропусканием тока сухого хлористого водорода через эфирный раствор амина, имеет т. пл. 123—124°.

0,1002 г вещ.: 0,0678 г $AgCl$

Найдено %: Cl 16,74

$C_{10}H_{24}ONCl$. Вычислено %: Cl 16,94

I-Диметиламино-3-метил-2,6-гептадиен-4-ин (III). К смеси 33,4 г карбинола (I) и 20 мл воды в течение 2 часов при охлаждении ледяной водой постепенно прибавлялось 30 г концентрированной серной кислоты, после чего реакционная смесь перемешивалась 6 часов при температуре 65—70°. По истечении указанного времени добавлено небольшое количество воды и смесь при охлаждении льдом нейтрализована углекислым калием. После отделения эфирного слоя, водный слой промыт эфиром, эфирный раствор высушен сернокислым натрием и растворитель отогнан. При перегонке оставшегося масла получено 24,5 г (82,2% теории) *I-диметиламино-3-метил-2,6-гептадиен-4-ина* в виде слегка желтоватой подвижной жидкости с запахом прелого сена, с т. кип. 92,5—93,5° (24 мм). Вещество при долгом хранении не изменяется.

d_4^{20} 0,8473; n_D^{20} 1,5002; MR_D . Найдено 51,73.

$C_{10}H_{15}N$. Вычислено MR_D 49,38.

0,0236 г вещ.: 3,6 мл 0,05 н. H_2SO_4

Найдено: М 150,87.

$C_{10}H_{15}N$. Вычислено: М 149.

0,0952 г вещ.: 8,8 мл (24°, 680 мм)

Найдено %: N 9,51.

$C_{10}H_{15}N$. Вычислено %: N 9,29.

Окисление I-диметиламино-3-метил-2,6-гептадиен-4-ина. К раствору 2 г амина (III) в 400 мл воды при непрерывном перемешивании и охлаждении ледяной водой в течение 10 часов прибавлено 600 мл 1,6% раствора марганцевокислого калия, после чего реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день смесь переме-

шивалась еще 2 часа, а затем перекись марганца была отфильтрована и промыта горячей водой. Фильтрат упарен до небольшого объема, подкислен соляной кислотой и выпарен досуха. Сухой остаток несколько раз экстрагирован абсолютным спиртом. Выпавшие из спирта бесцветные кристаллы плавилась при $180-182^\circ$ (хлористоводородная соль лиметиламино-укусной кислоты) [4].

I-Диметиламино-3-метил-гептан (IV). 3,3 г свежеперегнанного амино-дienesина (III) прогидрирован в 25 мл спирта над платиновым катализатором. Гидрирование вначале шло быстро, затем замедлилось. Для полного восстановления требовалось 1,944 мл водорода; поглощено 2 л. Катализатор отфильтрован, спирт отогнан и продукт перегнан в вакууме. Получено 2,5 г (72,05% теории) амина (IV) в виде подвижной жидкости с т. кип. $83-84^\circ$ (22 мм).

d_4^{20} 0,7744; n_D^{20} 1,4282; MR_D . Найдено 52,18.

$C_{10}H_{23}N$. Вычислено MR_D 52,32.

0,0586 г вещ.: 3,38 мл 0,1 н. H_2SO_4

Найдено M 151,7.

$C_{10}H_{23}N$. Вычислено M 157.

0,1010 г вещ.: 0,2818 г CO_2 ; 0,1354 г H_2O .

Найдено %: C 75,93; H 14,89.

$C_{10}H_{23}N$. Вычислено %: C 76,43; H 14,65.

Хлористоводородная соль, полученная пропусканием тока сухого хлористого водорода через эфирный раствор амина, имеет т. пл. $175-176^\circ$.

0,1006 г вещ.: 0,0741 г $AgCl$

Найдено %: Cl 18,22

$C_{10}H_{24}NCl$. Вычислено %: Cl 18,04.

Пикрат получен взаимодействием 50% спиртового раствора пикриновой кислоты с амином. После перекристаллизации из 50% спирта желтые иглы плавилась при $35-36^\circ$.

0,0756 г вещ.: 13,3 мл N_2 (19° , 674 мм).

Найдено %: N 13,96.

$C_{10}H_{23}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. Вычислено %: N 14,59.

Выводы

1. Конденсацией β -диметиламино-бутанона с винилацетиленом с выходом в 74,74% получен β -(диметиламино)-этил-метил-винилэтинил-карбинол, который затем был прогидрирован в соответствующий предельный карбинол.

2. β -(диметиламино)-этил-метил-винилэтинил-карбинол при действии серной кислоты легко дегидратируется в соответствующий

амиподиенин. Гидрогенизацией последнего получен 1-диметиламино-3-метил-гептан.

3. Впервые получены и охарактеризованы β -(диметиламино) этил-метил-винилэтинил-карбинол, 1-диметиламино-3-метил-2,6-гептадиен-4-ин, 1-диметиламино-3-метил-гептанол-3 и 1-диметиламино-3-метил-гептан.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 19 XII 1957

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фазорский А. Е. ЖРФХО, 37, 643, 1905.
2. Назаров И. Н., Райгородская В. Я. Изв. АН СССР, ОХН, вып. 6, 631, 1948; 1, 59, 1949; Назаров И. Н., Райгородская В. Я., Руденко В. А. Изв. АН СССР, вып. 5, 504, 1949.
3. Бабалян А. Т., Терзян А. Г. Изв. АН Арм. ССР, том II, № 3, 193, 1949.
4. Beilstein, IV, E. II, 469; Löb, Bio. z. 51, 123.

Ս. Գ. ԹԵՐԶՅԱՆ

β -(ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ)-ԷԹԻԼ-ՄԵԹԻԼ-ՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼ-ԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱ ՎԵՐԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

β -(գիմեթիլամինո)էթիլ-մեթիլ-վինիլէթինիլ-կարբինոլի փոխազդեցութեամբ, կծու կալիումի ներկայութեամբ ստացված է β -(գիմեթիլամինո)-էթիլ-մեթիլ-վինիլէթինիլ-կարբինոլ՝ տեսականի 74% -ով:

Ցույց է տրված, որ վերջինիս գեհիդրատացման (ծծմբական թթվի օգնութեամբ) պրոդուկտն է հանգիստանում 1-գիմեթիլամինո-3-մեթիլ-2,6-հեպտադիեն-4-ինը, որի կառուցվածքը ապացուցված է նրա օքսիդացումով գիմեթիլամինո քացախաթթվի:

β -(գիմեթիլամինո)-էթիլ-մեթիլ-վինիլէթինիլ-կարբինոլը և 1-գիմեթիլամինո-3-մեթիլ-2,6-հեպտադիեն-4-ինը P-ի ներկայութեամբ ենթարկված են հիդրոգենիզացիայի մինչև համապատասխան հագեցած միացութեանները ստացումը: