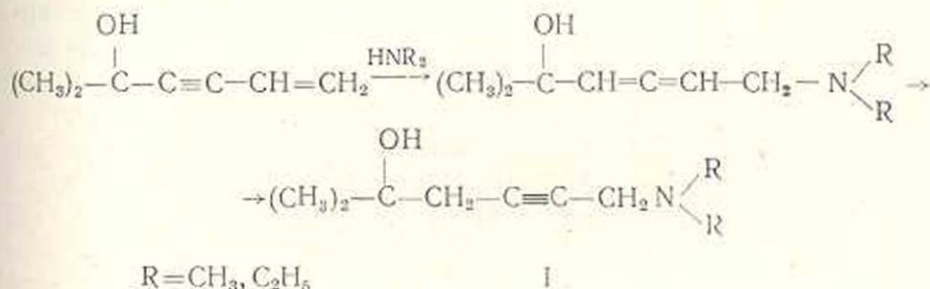


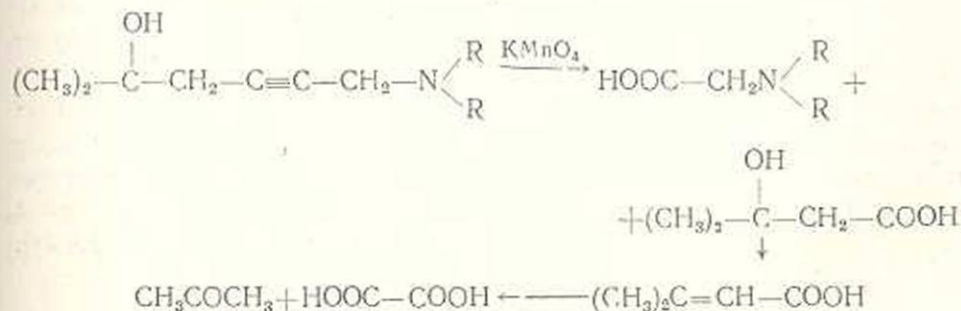
С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян

О присоединении вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам

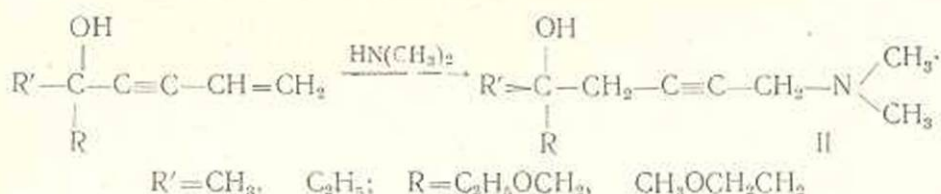
С целью получения аминокетеновых спиртов мы изучали реакцию присоединения вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам. При этом нами установлено, что при нагревании диметилвинилэтинилкарбинола с водным раствором диметил-диэтиламинов в запаянной ампуле в течение 20—35 часов на кипящей водяной бане с хорошим выходом получается 1-диалкил-амино-5-метил-2-гексин-5-ол.



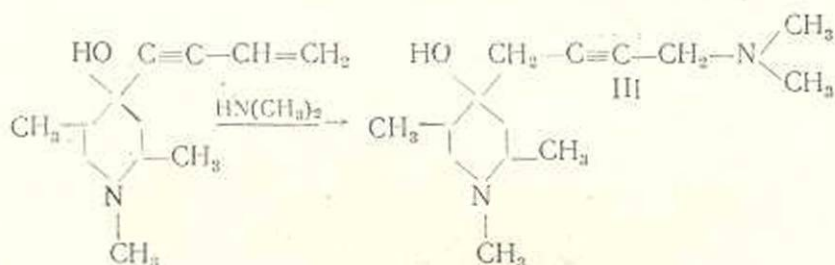
Результаты окисления (ацетон, щавелевая и диметиламиноуксусная кислоты) подтверждают структуру вышеописанного аминок спирта (I). Образование щавелевой кислоты и ацетона при окислении аминок спирта (I) мы представляем следующим образом. Сначала ацетиленовый аминок спирт окисляется по месту тройной связи в диметиламиноуксусную и β -оксизовалерьяную кислоты, затем последняя кислота, по всей вероятности, теряя молекулу воды в условиях окисления, превращается в соль α , β -непредельной кислоты и далее окисляется с образованием ацетона и щавелевой кислоты по схеме:



Аналогичные результаты получаются и при внесении менее чем рассчитанного количества марганцовокислого калия. Однако при этом обратно возвращается часть исходного аминспирта. Присоединение выше упомянутых вторичных аминов к винилэтинильному радикалу происходит, по всей вероятности, в положении—1,4, что подтверждается результатом окисления и наличием гидроксильной группы в полученном продукте. Аналогично идет реакция присоединения аминов к алкоксивинилацетиленовым спиртам, а именно α -алкокси или β -алкоксивинилацетиленовым спиртам.



В выше указанных условиях присоединение диметиламина к 1, 2, 5-триметил-4-винилэтинилпиридолу протекает таким же образом и приводит к соответствующему ацетиленовому аминспирту.



Экспериментальная часть

Присоединение диметиламина к диметилвинилэтинилкарбинолу

Смесь 110 г диметилвинилэтинилкарбинола (I) (1 мол) и 540 мл 25% водного раствора диметиламина нагревалась в металлической бомбе в течение 20 часов на кипящей водяной бане. Избыток диметиламина удален в вакууме на водяной бане при 45°. Раствор нейтрализован соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Органические основания высаливались поташем, экстрагировались эфиром, сушились сульфатом магния и перегонялись в вакууме. Получено 110 г 1-диметиламино-5-метил-2-гексин-5-ола (II) в виде прозрачной желтеющей при стоянии жидкости с характерным аминным запахом, т. кип. 80—81° при 2 мм; n_D^{20} —1,4800;

d_4^{20} 0,9004, MR найдено 48,9, вычислено 46,88, найдено % N 8,95; 9,09; $C_9H_{11}ON$ вычислено % N 9,09.

Пикрат этого аминспирта плавится при 130° (из спирта). В растворе нейтральных продуктов осталось около одного грамма исходного карбинола.

Определение активного водорода по Терентьеву

0,0500 г вещ. 6,31 мл метана (29° 370 мм)

0,0510 г вещ. 7,25 мл метана (29° 670 мм)

Найдено OH 0,88; 0,99

Вычислено OH 1.

Окисление 1-диметиламино-5-метил-2-гексин-5-ола

15 г аминспирта было смешано с 200 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 6 часов небольшими порциями было прибавлено 30 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день она перемешивалась один час. Перекись марганца была отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Чувствовался запах ацетона. Выделено 1,5 г ацетона, т. кип. $55-57^\circ$ при 680 мм, семикарбазон т. пл. $190-192^\circ$, что соответствует литературным данным (2).

Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане и остаток солей подкислен концентрированной соляной кислотой (12 мл); кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и отогнан эфир. Выпали белые кристаллы, т. пл. $99-100^\circ$, при стоянии в эксикаторе через 1,5 месяца т. пл. 189° , что соответствует щавелевой кислоте. Водный раствор солей после экстракции органических кислот снова высушен на водяной бане и из сухого остатка сухим спиртом экстрагирован хлоргидрат аминокислоты. После выпаривания основной части спирта выпало небольшое количество кристаллов, содержащих хлор, т. пл. 188° , что соответствует хлоргидрату диметиламино-уксусной кислоты (3). Смешанная проба с щавелевой кислотой дает депрессию.

Присоединение диэтиламина к диметил-винил-этил карбинолу

Смесь 55 г диметил-винилэтилкарбинола, 110 г диэтиламина и 110 мл воды нагревалась в запаянной ампуле 35 часов, удален избыток диэтиламина в вакууме. Дальнейшая обработка, как в предыдущем опыте.

Получено 36 г 1-диэтиламино-2-гексин-5-ол (1) ($R=C_2H_5$) в виде прозрачной при стоянии желтеющей жидкости, с характерным аминным запахом, т. кип. 98° при 3 мм $n_D^{20}-1,4815$, $d_4^{20}-0,9085$, MR найдено 54,1, вычислено 53,9, найдено % N 7,37; 7,57 $C_{11}H_{21}ON$, вычислено % N 7,65.

Пикрат этого аминспирта плавится при 111° (из спирта).

Присоединение диметиламина к этил-этоксиметилвинилэтинилкарбинолу

Смесь 10 г этил-этоксиметилвинилэтинилкарбинола, 45 мл 25% водного диметиламина в запаянной ампуле нагревалась на кипящей водяной бане в течение 35 часов.

Дальнейшая обработка, как в предыдущем опыте. Нейтральных продуктов не оказалось.

Получено 9,5 г 1-диметиламино-5-этоксиметил-2-гексин-5-ол (II, $R=C_2H_5$; $R'=C_2H_5OCH_2$) в виде прозрачной при стоянии желтеющей жидкости т. кип. $124-125^\circ$ при 3 мм; n_D^{20} 1,4743, d_4^{20} 0,9439, MR найдено 63,4, вычислено 62,64; найдено % N 6,57 $C_{12}H_{23}ON$, вычислено % N 6,75.

Пикрат этого аминоспирта плавится при 110° .

Присоединение диметиламина к метил-β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинолу

Смесь 10 г метил-β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (4) 40 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагревалась в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 32 часов. Дальнейшая обработка, как в предыдущих опытах.

Получено 10,5 г 1-диметиламино-5-метил-7-метокси-2-гексин-5-ол ($R'=CH_3$, $R=CH_3OCH_2-CH_2$) т. кип. $124-125^\circ$ при 4 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 0,9587; MR найдено 58,9, вычислено 58,12, найдено % N 7,03 $C_{11}H_{21}O_2N$ вычислено % N 7,25.

Пикрат плавится при $118-119^\circ$ (из спирта).

Присоединение диметиламина к 1, 2, 5-триметил-4-винил-этинил-4-пиперидолу

Смесь 33 г 1, 2, 5-триметил-4-винилэтинил-4-пиперидола (5) и 100 мл 25% водного раствора диметиламина нагревалась в запаянной ампуле 32 часа. Дальнейшая обработка как в предыдущем опыте.

Получено 23 г 1-диметиламино-2-бутирил-1, 2, 5-триметил-4-пиперидола (III)-густая жидкость, т. кип. 142° при 3 мм; найдено % N 12,25; $12,03 C_{11}H_{20}ON_2$ вычислено % N 11,75.

Пикрат этого аминоспирта плавится при 171° (из спирта).

Выводы

Впервые установлено, что вторичные амины присоединяются к винилацетиленовым спиртам. При этом получают с хорошим выходом ацетиленовые аминоспирты. Этот синтез можно считать удобным методом для синтеза ацетиленовых аминоспиртов.

Результаты окисления и наличие гидроксильной группы в полученном соединении свидетельствуют о том, что вторичные амины присоединяются к винилэтинильному радикалу по месту 1,4 и образовавшийся алленовый аминоспирт под влиянием избытка водного амина полностью изомеризуется в соответствующие ацетиленовые спирты.

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ՍՊԻՐՏՆԵՐԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջին անգամ հաստատված է, որ երկրորդային ամինները միանում են վինիլացետիլենային սպիրտներին, և լավ ելքերով առկա են ամինոսպիրտներ: Այս մեթոդը կարելի է համարել հարմար եղանակ ամինոսպիրտների սինթեզի համար:

Օքսիդացման արդյունքները և ստացվող պրոդուկտի մեջ հիդրօքսիլ խմբի առկայությունը վկայում են, որ երկրորդային ամինները միանում են վինիլէթինի ուղիղակին, ըստ երևույթին, 1,4-տեղում և զոջացող ալկենային ամինոսպիրտը, ջրային ամինի ալկելցուկի ազդեցությամբ, լրիվ ենթարկվում է իզոմերիզացիայի վերածվելով համասպասանալի ամինոացետիլենային սպիրտների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Назаров И. Н. Известия АН СССР, ОХН, 683 (1928).
2. Словарь органических соединений, том I, 13 (1949).
3. Clarke H. B., Gillaspie und Welsshaus S. Z. Y. Am. chem. Soc. 55 4579 (1953).
4. Вартамян С. А. и Жамагорцян В. Н. Сбор статей по общей химии II, 966, (1949).
5. Назаров И. Н. и Райгородская В. А. Изв. АН СССР, ОХН 68, (1948).