

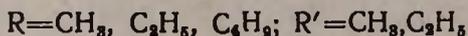
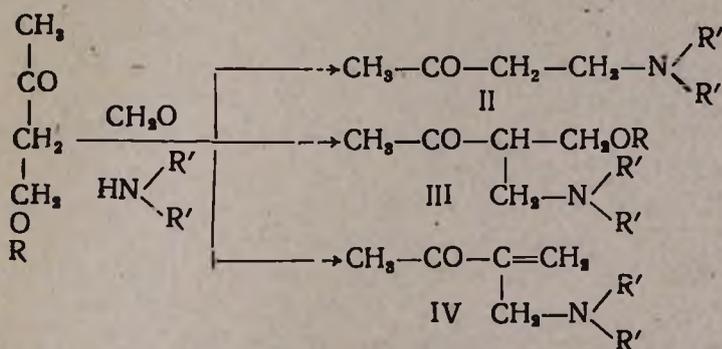
С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян и Э. Г. Месропян

Химия винилацетилен

Сообщение III. Аминотетилирование метил-β-алкоксиэтилкетонов

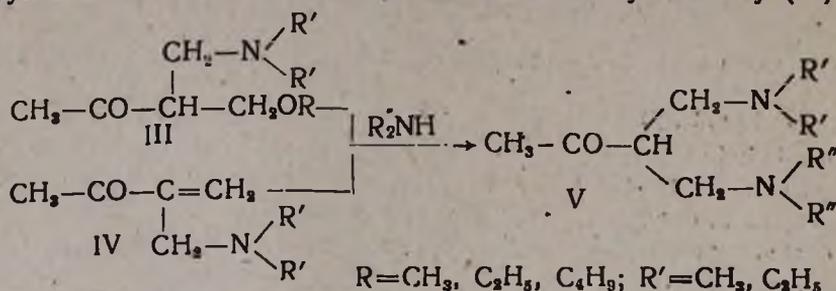
В предыдущих работах нашей лаборатории показано, что метил-β-алкоксиэтилкетоны, легко получаемые при гидратации винилацетилен в спиртах [1], подвергаются реакциям аминотетилирования и алкоглизации [2]; хлористоводородная кислота расщепляет их с образованием хлорэтилкетонов; они конденсируются с винилацетиленом и дают спирты винилацетиленового ряда, содержащие алкоксильную группу [3], а с синильной кислотой дают оксиалкоксинитрилы [4].

Интересно было выяснить, как будут вести себя метил-β-алкоксиэтилкетоны при аминотетилировании. Оказалось, что метил-β-алкоксиэтилкетоны вступают в реакцию аминотетилирования таким образом, что получается смесь трех аминокетонов: 1-диалкиламинобутан-3-она (II), 1-диалкиламино-2-алкоксиметилбутан-3-она (III), и 2-диалкиламинометил-1-бутен-3-она (IV)



Образование этих аминокетонов можно объяснить следующим образом: при нагревании β-алкоксикетонов в кислой среде происходит частичное отщепление соответствующего спирта с образованием метилвинилкетона. Последний присоединяет хлоргидрат диалкиламина, давая 1-диалкиламинобутан-3-он. Отщепление соответствующего спирта происходит также от образовавшегося алкоксинаминокетона (III), в результате чего образуется 2-диалкиламино-1-бутен-3-он (IV). Образование последнего именно таким путем подтверждается тем, что α, β-непредельные кетоны вступают в реакцию аминотетилирования не алкенильным, а алкильным радикалом [5].

Строение аминокетона (II) доказано с помощью кристаллических производных. Интересно отметить, что в аминоалкоксикетонах (III) алкоксильная группа в β -положении, как указано выше, способна не только отщепляться в кислой среде, но и подвергаться полному аминолизу. Так, при действии на аминокетоны (III) водным раствором диметил- и диэтиламина соответственно получают тетраалкилдиаминокетоны (V). Эти же аминокетоны получают путем присоединения вышеуказанных аминов к 2-диалкиламинометил-1-бутен-3-ону (IV).



Экспериментальная часть

Аминометилирование метил- β -метоксиэтилкетона (I, R=CH₃)

а) В 250 мл колбу помещено 50 г метил- β -метоксиэтилкетона (I, R=CH₃), 40 г солянокислого диметиламина и 35 мл 40%-го формалина. Смесь кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 часов. После охлаждения нейтральные продукты экстрагированы эфиром, водный раствор органических оснований высаливался поташем и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом натрия и после отгонки растворителя перегнан в вакууме. Получено 23,5 г смеси аминокетонов (II, III, IV). Т. кип. 60—115° при 18 мм; n_D^{20} 1,4460.

Из нейтральных продуктов выделено 4 г непрореагировавшего метил- β -метоксиэтилкетона с т. кип. 132—137° при 680 мм.

При нагревании реакционной смеси в течение 8 часов исходный метоксикетон полностью вступает в реакцию.

б) Смесь 20,4 г метил- β -метоксиэтилкетона (I, R=CH₃), 21,8 г солянокислого диметиламина и 30 мл 20%-го формалина нагревалась с обратным холодильником на водяной бане при 80—85° в течение 16 часов. Затем смесь обработана как описано выше. Эфирный экстракт органических оснований высушен сульфатом натрия и перегнан. Получено 14 г смеси аминокетонов. Т. кип. 72—100° при 8 мм; n_D^{20} 1,4490.

Из нейтральных продуктов получено 3 г метил- β -метоксиэтилкетона с т. кип. 130—135°.

Из 46 г смеси аминокетонов, после многократной перегонки получены фракции:

1. 53—54° при 16 мм 12 г,
2. 72—73° при 6 мм 13 г,
3. 76—77° при 5 мм 16,5 г.

Первая фракция представляет собой 1-диметиламинобутан-3-он (II); n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,891; т. пл. пикрата 107°. С известным образцом [6] депрессии не дает.

Вторая фракция представляет собой 2-диметиламинометил-1-бутен-3-он (IV) d_4^{20} 0,9005; n_D^{20} 1,4435; найдено MR_D 38,24; вычислено MR_D 38,01.

Найдено %: N 11,06.

$C_7H_{13}ON$. Вычислено %: N 11,02.

Пикрат этого аминокетона плавится при 120—121° (из спирта) смешанная проба с пикриновой кислотой дает депрессию.

Третья фракция является 2-диметиламинометил-1-метоксибутан-3-оном (III, $R=CH_3$); n_D^{20} 1,4455; d_4^{20} 0,9211. Найдено MR_D 36,98; вычислено MR_D 38,01.

Найдено %: N 9,04.

$C_8H_{17}O_2N$. Вычислено %: N 9,43.

Аминометилирование метил- β -этоксиптилкетона (I, $R=C_2H_5$)

Смесь из 40 г метил- β -этоксиптилкетона (I, $R=C_2H_5$), 28 г хлоргидрата диметиламина и 55 мм 20%-го формалина кипятилась с обратным холодильником на водяной бане 10 часов. Дальнейшая обработка проведена как в предыдущих опытах.

Из экстракта органических оснований получено 22 г смеси аминокетонов. Т. кип. от 65° при 30 мм до 105° при 18 мм. При фракционной перегонке получены:

1. Метил- β -диметиламиноэтилкетон (II) 12 г; пикрат плавится при 107° и с известным образцом депрессии не дает.

2. 2-Диметиламинометил-1-этоксипбутан-3-он (III), 8 г, с т. кип. 95—101° при 18 мм n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,9021. Найдено MR_D 50,7; вычислено MR_D 49,4.

Найдено %: N 8,01.

$C_{11}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 8,09.

Пикрат 3-диметиламинометил-4-этоксипбутан-2-она плавится при 98° (из спирта).

Из нейтральных продуктов отогнано 5 г метилэтоксиптилкетона с т. кип. 143—146°.

Аминометилирование метил- β -бутоксиптилкетона (I, $R=C_4H_9$)

В 250 мл круглодонную колбу помещено 35 г метил- β -бутоксиптилкетона, 14 г диметиламинохлоргидрата и 25 мл 40% форма-

лина. Смесь нагревалась в течение 8 часов при температуре кипения. Обработка велась как в предыдущих опытах. Эфирный экстракт органических оснований высушен сульфатом натрия и перегнан. Получены фракции:

1. 63—78° при 20 мм; n_D^{20} 1,4349, 12 г;
2. 97—100° при 20 мм; n_D^{20} 1,4342, 8 г.

Первая фракция представляет собой 1-диметиламинобутан-3-он (II), идентифицированный в виде пикрата.

Вторая фракция представляет собой 2-диметиламинометил-1-бутоксидан-3-он (III, $R=C_4H_9$), т. кип. 97—100° при 20 мм; n_D^{20} 1,4342; d_4^{20} 0,8972. Найдено MR_D 58,36; вычислено MR_D 58,49

Найдено %: N 7,34.

$C_9H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,96.

Пикрат этого аминокетона плавится при 121—122°; с пикриновой кислотой дает депрессию.

Получение 1-диметиламино-2-диметиламинометилбутан-3-она
($V, R' = R'' = CH_3$)

1. Смесь 10 г 2-диметиламинометил-1-метоксибутан-3-она, 20 г 2-диметиламинометил-1-бутен-3-она и 54 мл 30%-го водного раствора диметиламина в стеклянной ампуле нагревалась в течение одного часа при 60—65°. Избыток диметиламина отогнан при 70 мм на водяной бане при 45—50°.

Водный раствор органических оснований высаливался поташем, экстрагировался эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом натрия и перегнан в вакууме. Получено 20 г 1-диметиламино-2-диметиламинометилбутан-3-она ($V, R' = R'' = CH_3$), т. кип. 83—84° при 5 мм; n_D^{20} 1,4479; d_4^{20} 0,8873; найдено MR_D 51,90; вычислено MR_D 51,65.

Найдено %: N 16,15; 16,43.

$C_9H_{20}ON_2$. Вычислено %: N 16,25.

Пикрат этого аминокетона плавится при 130—131° (из спирта) оксалат плавится при 152°, хлоргидрат—при 172—173°. Хлоргидрат 1,1-бис-(диметиламинометил)-ацетона плавится при 191—192°, оксалат—при 155—156 [7].

2. Смесь 9 г 2-диметиламинометил-1-бутен-3-она и 8 мл 30%-го водного раствора диметиламина нагревалась в стеклянной ампуле при 60—65° в течение одного часа. Смесь обработана как в предыдущем опыте. После высушивания эфирного экстракта отогнан эфир и смесь перегнана в вакууме. Получено 7 г 1-диметиламино-2-диметиламинобутан-3-она ($V, R' = R'' = CH_3$) с т. кип. 83—85° при 6 мм; n_D^{20} 1,4478. Пикрат плавится при 130—131° и с предыдущим образцом не дает депрессии.

3. Смесь 7 г 2-диметиламинометил-1-этоксидан-3-она и 10 мл

32%-го водного раствора диметиламина нагревалась в стеклянной ампуле на водяной бане при 60° в течение одного часа. Затем реакционная масса была обработана как в предыдущем опыте. Получено 6 г 1-диметиламино-2-диметиламиноэтилбутан-3-она (V, $R'=R''=CH_3$), т. кип. $84-85^\circ$ при 6 мм;

n_D^{20} 1,4480. Пикрат этого аминокетона плавится при 130° и не дает депрессию с образцом, полученным в первом опыте.

Получение 1-диметиламино-2-диэтиламиноэтилбутан-3-она
(VII, $R'=C_2H_5, R''=CH_3$)

а) 12,5 г смеси аминокетонов (III, IV, $R=C_2H_5$) (т. кип. $62-100^\circ$ при 17 мм, n_D^{20} 1,4490) и 15 г (30%-го) водного раствора диметиламина нагревались на водяной бане при 60° в течение одного часа. После обычной обработки и высаливания водного раствора органические основания экстрагированы эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом натрия, эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 8,5 г 1-диметиламино-2-диэтиламиноэтилбутан-3-она (V, $R'=C_2H_5, R''=CH_3$) с т. кип. $83-86^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 0,8939; найдено MR_D 59,64; вычислено MR_D 60,89.

Найдено %: N 13,87.

$C_{11}H_{24}ON_2$. Вычислено %: N 14,00.

Пикрат этого диаминокетона (V, $R'=C_2H_5, R''=CH_3$) плавится при 120° (вз спирта) и дает депрессию с пикриновой кислотой.

б) Смесь 7 г 2-диметиламиноэтил-1-метоксибутан-3-она (III, $R=CH_3$), 5,2 г 2-диметиламиноэтил-1-бутен-3-она (IV), 9 г диэтиламина и 5 мл воды нагревалась в запаянной ампуле на водяной бане при 60° в течение трех часов, затем обработана обычным способом. Получено 7 г 1-диметиламино-2-диэтиламиноэтилбутан-3-она (V, $R'=C_2H_5, R''=CH_3$), идентифицированного в виде пикрата. Проба смешения пикратов опытов (а) и (б) депрессии не дала.

В ы в о д ы

1. Впервые изучено взаимодействие метил- β -алкоксиэтилкетонов, формальдегида и хлоргидратов вторичных аминов. Выяснено, что при этом получают 1-диметиламинобутан-3-он, 2-диметиламиноэтил-1-бутен-3-он, 2-диметиламиноэтил-1-алкоксибутан-3-оны.

2. Показано, что алкоксикетоны участвуют в реакции аминометилирования не метильной, а метиленовой группой.

3. Доказано, что β -алкоксиаминокетоны, подобно β -алкоксикетонам, подвергаются аминолитису, давая диаминокетоны.

Ս. Հ. Վարդաճյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան և է. Գ. Մեսրոպյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում III. Մեթիլ-β-ալկոքսիէթիլկետոնների ամինամեթիլումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ աշխատանքներում ցույց է արված, որ վինիլացետիլենը սպիրտների ջրային լուծույթներում, սնդիկի ազդերի առկայությամբ, 70—80°-ում հեշտությամբ ենթարկվում է հիդրատացման: Ուսումնասիրված են այդ ռեակցիայի ստացվող ալկոքսիկետոնների միջանի փոխարկումները՝ կոնդենսումը ցիանաջրածնական թթվի և վինիլացետիլենի հետ, ամինուրիդը և ացիդուրիդը:

Ներկա աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք այդ կետոնների ամինամեթիլումը: Առաջին անգամ ուսումնասիրված է մեթիլ-β-ալկոքսիկետոնների, մրջնալրեհիդի և ամինաքլորհիդրատների փոխադարձ ներգործության ռեակցիան: Գարդված է, որ այդ ռեակցիայի ընթացքում ստացվում են 1-դիմեթիլամինաբուտան-3-ոն, 2-դիմեթիլամինամեթիլ-1-բուտան-3-ոն, 2-դիմեթիլամինամեթիլ-1-ալկոքսիբուտան-3-ոն:

Ապացուցված է, որ ռեակցիայի մեջ է մտնում մեթիլ-β-ալկոքսիկետոնների ոչ թե մեթիլային, այլ մեթիլենային խումբը: Գարդված է, որ ռեակցիայի պայմանները թթվային լինելու պատճառով տեղի է ունենում ալկոքսի խմբի պոկում թե ալկոքսի կետոնից, թե ամինաալկոքսիկետոնից, ըստորում ալկոքսի կետոնից առաջացած մեթիլվինիլկետոնն իրեն միացնելով դիմեթիլամինի մեկ մոլեկուլ, առաջացնում է մեթիլ-β-դիմեթիլամինաէթիլկետոն, իսկ ամինաալկոքսիկետոնից առաջանում է չհագեցած ամինակետոն:

Մշակված է ոչ սիմետրիկ տետրաալկիլդիամինակետոններ սինթեզելու մեթոդ:

Ապացուցված է, որ β-ալկոքսիամինակետոնները, նման β-ալկոքսիկետոններին, ենթարկվում են ամինուրիդի, տալով դիամինակետոններ:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацолян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 23, 1986 (1953).
2. С. Г. Мацолян, С. А. Вартамян, Изв. АН АрмССР, VIII, № 2, 31 (1955).
3. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сборник статей по общей химии, II, 963, 1953; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян и В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 1953. (1954).
4. С. А. Вартамян, Р. С. Гюли-Ковчян, Изв. АН АрмССР, VII, 45, 61 (1954).
5. С. Mannich, *Schulz. Arch. Pharm.*, 265, 684 (1927).
6. С. Mannich, *Salzman*, Ber., 72, 506 (1939); А. Т. Бабаян и А. Г. Терезян, ДАН АрмССР, 2, 105 (1948).
7. Н. М. Е. Cargwell, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1056.