

С. А. Вартанян и А. Г. Терзян

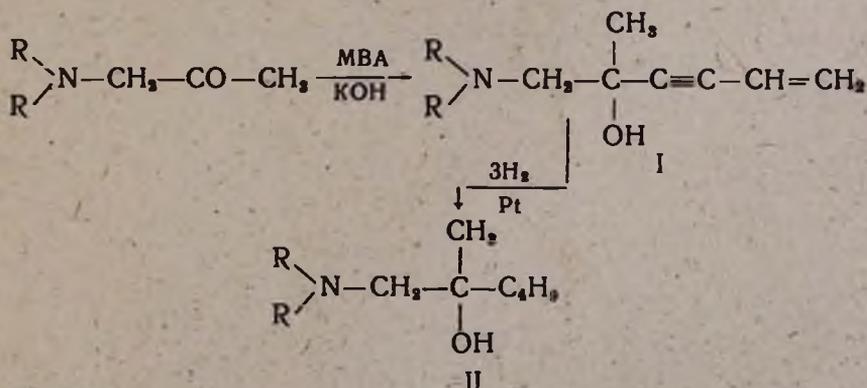
Химия винилацетиленов

Сообщение VII. Синтез и превращения α-аминовинилацетиленовых спиртов

Один из нас совместно с Назаровым проводил исследование по синтезу и превращениям винилацетиленовых спиртов, содержащих алкоксильные группы в β-положении [1].

Было известно, что циклические β-алкокси-, β-амино-, β-тиокетонны [2], а также β-аминокетонны алифатического ряда [3] способны конденсироваться с винилацетиленом в сухом эфире в присутствии порошкообразного едкого кали. Как видно из этого, все кетонны содержат функциональные группы в β-положении к карбонильной группе. Интересно было выяснить возможность конденсации винилацетиленов с кетонами, которые содержат функциональные группы в α-положении и изучить превращения полученных при этом спиртов винилацетиленового ряда.

В настоящей работе мы описываем синтез и превращения α-аминовинилацетиленовых спиртов, полученных путем конденсации винилацетиленов с α-аминокетонами по методу Фаворского. α-Аминокетонны, нужные для нашего синтеза, мы синтезировали известным способом [4], путем хлорирования ацетона с последующим взаимодействием хлор-ацетона со вторичными аминами. α-Диметил-, α-диэтиламинкетонны конденсируются с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали в сухом эфире по методу Фаворского и образуют соответствующие аминспирты винилацетиленового ряда (I).



R = CH₃, C₂H₅.

воды и льда (около $10-4^\circ$) постепенно внесено около 100 г винилацетилена и в течение 3,5 часов небольшими порциями прибавлено 150 г диэтиламиноацетона в равном объеме сухого эфира. Реакционная смесь перемешивалась 3 часа при охлаждении ледяной водой и три часа при комнатной температуре. На следующий день эфирный раствор продукта реакции был промыт водой и выделен серноокислым магнием. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 166 г (выход 78%) метилдиэтиламинометилвинилэтилкарбинола (I, $R=C_2H_5$), бесцветного, подвижного, желтеющего при стоянии вещества, с характерным аминным запахом. Т. кип. $82-84^\circ$ при 4 мм; d_4^{20} 0,8894; n_D^{20} 1,4754. MR_D найдено 57,36; вычислено 55,99.

Найдено %: С 72,76; Н 10,63; N 7,41

$C_{11}H_{19}ON$. Вычислено %: С 72,92; Н 10,50; N 7,73.

Т. пл. пикрата $215-216^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 13,89; 14,01

$C_{17}H_{22}O_8N_4$. Вычислено %: N 13,63.

Гидрирование метил-(диэтиламинометил)-винилэтилкарбинола. 6,5 г свежеперегнанного аминокарбинола гидрировались в 20 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Гидрирование вначале шло быстро, а под конец—медленно. Катализатор отфильтрован, спирт отогнан и продукт перегнан в вакууме. Получено 5,9 г (выход 72,2%) 1-диэтиламино-2-метилгексан-2-ола (II, $R=C_2H_5$). Т. кип. $71-72^\circ$ при 3 мм; d_4^{20} 0,8476; n_D^{20} 1,4400. MR_D найдено 58,14; вычислено 58,46.

Найдено %: С 70,44; 70,41; Н 13,30; 13,49

$C_{11}H_{25}ON$. Вычислено %: С 70,58; Н 13,36;

Т. пл. пикрата $80-82^\circ$ (из спирта).

Синтез метил-(диметиламинометил)-винилэтилкарбинола (I, $R=CH_3$). Взято 50 г едкого кали, 150 мл сухого эфира, 50 г винилацетилена и 50 г диметиламиноацетона. В результате обычной обработки продукта реакции было получено 48 г (выход 68%) метил-(диметиламинометил)-винилэтилкарбинола, представляющего собой бесцветную жидкость с характерным аминным запахом. Т. кип. $69-71^\circ$ при 3 мм; d_4^{20} 0,9075; n_D^{20} 1,4770. MR_D найдено 48,15; вычислено 46,76.

Найдено %: N 9,44; 9,66

$C_9H_{15}ON$. Вычислено %: N 9,15.

Т. пл. пикрата $148-149^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 15,08

$C_{15}H_{18}O_8N_4$. Вычислено %: N 14,67.

Гидрирование метил-(диметиламинометил)-винилэтилкарбинола. Раствор 7 г карбинола в 28 мл спирта гидрировался в при-

сутствии окиси платины. После обработки получено 5,6 г (выход 75,6%) 1-диметиламино-2-метилгексан-2-ола (II, R=CH₃). Представляет собой бесцветную, подвижную жидкость со своеобразным аминным запахом. Т. кип. 66—67,5° при 5 мм; d_4^{20} 0,8599; n_D^{20} 1,4420. MR_D найдено 48,92; вычислено 49,22.

Найдено %: N 9,39; 9,62

C₉H₂₁ON. Вычислено %: N 8,81.

Т. пл. пикрата 80—81° (из спирта).

Найдено %: N 15,35; 15,25

C₁₅H₂₄O₈N₄. Вычислено %: N 14,49.

Изомеризация метил-(диэтиламинометил)-винилэтинилкарбинола. К раствору 27 г карбинола в 120 г метилового спирта прибавлено 4 мл серной кислоты ($d=1,84$). Смесь перемешивалась с 2 г сернокислой ртути при температуре 35—40° в течение 6 часов.

Восстановление катализатора началось через час после нагревания. Реакционная смесь была отфильтрована от катализатора и растворитель удален при уменьшенном давлении. Остаток нейтрализован раствором соды, экстрагирован эфиром, высушен сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток отогнан в вакууме. Получено 20 г (выход 74,6%) 1-диэтиламино-2-метил-2,5-гексадиен-4-она (III, R=C₂H₅) в виде подвижной, светло-желтой жидкости, густеющей при стоянии. Т. кип. 66—68° при 4 мм, d_4^{20} 0,8954; n_D^{20} 1,4742. MR_D найдено 57,52; вычислено 56,04.

Найдено %: C 72,98; 73,39; H 10,67; 10,69

C₁₁H₁₉ON. Вычислено %: C 72,92 H 10,50

Т. пл. пикрата 148—149° (из спирта).

Найдено %: N 13,59.

C₁₇H₂₂O₈N₄. Вычислено %: N 13,63.

Хлористоводородная соль, т. пл. 66—67°.

Найдено %: Cl 16,60; 16,89.

C₁₁H₂₀ONCl. Вычислено %: Cl 16,32.

Гидрирование 1-диэтиламино-2-метил-2,5-гексадиен-4-она. 9 г дивинилкетона (III, R=C₂H₅) и 40 мл этилового спирта гидрировались в присутствии окиси платины. Получено 8,4 г (выход 90,5%) 1-диэтиламино-2-метил-4-гексанаона (IV, R=C₂H₅). Т. кип. 61—62° при 3 мм, d_4^{20} 0,8566; n_D^{20} 1,4480. MR_D найдено 57,55; вычислено 56,95.

Найдено %: C 71,43; H 12,23; N 7,69, 7,86

C₁₁H₂₃ON. Вычислено %: C 71,35; H 12,43; N 7,56.

Т. пл. пикрата 86° (из спирта).

Изомеризация метил-(диметиламинометил)-винилэтинилкарбинола (I, R=CH₃). К раствору 15,3 г карбинола в 80 г метилового спир-

та прибавлено 4,9 г серной кислоты и 2 г сернокислой ртути. При перемешивании смесь нагревалась в течение 6 часов при 35—48°. После обработки получено 5,8 г (выход 37,8%) аминокодиена (III, R=CH₃) в виде светло-желтой жидкости, которая при стоянии загустевает. Т. кип. 65—68° при 5 мм; d_4^{20} 0,9120; n_D^{20} 1,4760. MR_D найдено 47,31; вычислено 46,78.

Найдено %: N 9,15; 9,14

C₉H₁₁ON. Вычислено %: N 9,15.

Т. пл. пикрата 149—150° (из спирта).

Гидрирование 1-диметиламино-2-метил-2,5-гексадиен-4-она. 2 г свежеперегнанного аминокодиена (III, R=CH₃) прогидрированы в присутствии окиси платины в растворе этилового спирта. Получено 1,7 г (выход 84,3%) γ -аминокетона (IV, R=CH₃). Т. кип. 78—79° при 10 мм; d_4^{20} 0,8530; n_D^{20} 1,4360. MR_D найдено 48,13; вычислено 47,71.

Найдено %: N 9,15

C₉H₁₀ON. Вычислено %: N 8,81.

Т. пл. пикрата 85—86°.

Дегидратация метил-(диэтиламинометил)-винилэтинилкарбинола. (I, R=C₂H₅) Смесь 60,3 г карбинола и 106 г 76% серной кислоты перемешивалась в течение 6,5 часов на водяной бане при температура 55°. К реакционной смеси прибавлено небольшое количество воды и смесь при охлаждении нейтрализована углекислым калием, экстрагирована эфиром, эфирный раствор высушен сернокислым магнием. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме и после вторичной перегонки получено 27 г (выход 54,03%) слегка желтоватой, темнеющей при стоянии жидкости с аминным запахом. Т. кип. 70—72° при 5 мм; d_4^{20} 0,8835; n_D^{20} 1,4807. MR_D найдено 57,76; вычислено 53,8.

Найдено %: N 8,39; 8,60

C₁₁H₁₇N. Вычислено %: N 8,58.

Т. пл. пикрата 200° (из спирта).

Найдено %: N 14,16; 13,92

C₁₇H₂₀O₇N₄. Вычислено %: N 14,28.

Гидрирование 1-диэтиламино-2-метил-1,5-гексадиен-3-ина (V, R=C₂H₅). 8,9 г свежеперегнанного аминокодиена прогидрированы в 40 мл спирта в присутствии окиси платины. Водорода поглощено теоретическое количество. Получено 7,5 г (выход 80,9%) 1-диэтиламино-2-метилгексана (VI, R=C₂H₅). Т. кип. 73—74° при 4 мм. d_4^{20} 0,8492; n_D^{20} 1,4405. MR_D найдено 53,12; вычислено 56,92.

Найдено %: N 8,32; 8,02

C₁₁H₂₅N. Вычислено %: N 8,18.

Т. пл. пикрата 86° (из спирта).

Найдено %: N 14,29; 14,02

$C_{17}H_{29}O_7N_4$. Вычислено %: N 14,00

Дегидратация метил-(диметиламинометил)-винилэтинилкарбинола (I, $R=CH_3$). Смесь 20,4 г аминокарбинола и 50 г 75% серной кислоты при перемешивании нагревалась в течение 6 часов при $55-60^\circ$. После обычной обработки получено 8 г (выход 45,6%) слегка желтоватого вещества (V, $R=CH_3$) в виде подвижной жидкости с т. кип. $55-58^\circ$ при 2 мл; d_4^{20} 0,9004; d_D^{20} 1,4824. MR_D найдено 46,41; вычислено 44,56.

Найдено %: N 9,90; 10,07

$C_9H_{13}N$. Вычислено %: N 10,37.

В ы в о д ы

1. Показано, что α -аминокетоны конденсируются с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали в сухом эфире.

2. При нагревании α -аминовинилацетиленовых спиртов с серной кислотой они дегидратируются с образованием аминов дивинилацетиленового ряда.

3. Установлено, что сульфаты аминокарбинолов в сухом метаноле в присутствии сернокислой ртути изомеризуются в соответствующие дивинилкетоны, причем в отличие от алкоксидиенонов, аминокетодиены (III) не способны присоединять метанол в условиях реакции.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1957

Ս. Հ. Վարդանյան և Ս. Գ. Թերզյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում VII. α -Ամինգավինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը
և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում առաջներում [1] ուսումնասիրվել են β -տեղում ալկոքսի խումբ պարունակող վինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները:

Հալտնի է, որ ցիկլիկ β -ալկոքսի-, β -ամինա-, β -թիոկետոնները [2], նուլնպես և ալիֆատիկ շարքի β -ամինակետոնները [3] չոր եթերային լուծուցիչում, կծու կալիումի ներկայությամբ ընդունակ են կոնդենսվելու վինիլացետիլենի հետ: Այս բոլոր կետոններում ֆունկցիոնալ խումբը գտնվում է կարբոնիլային խմբի նկատմամբ β -դիրքում:

Հետագրքիր էր իրականացնել վինիլացետիլենի կոնդենսումը ալնպիսի կետոնների հետ, որոնք ֆունկցիոնալ խումբը պարունակում են α-տեղում, և սուսմուստրել դրանցից ստացվող վինիլացետիլենալին սպիրտների փոխարկումները:

Ներկա աշխատանքում մենք նկարագրում ենք վինիլացետիլենի և α-ամինակետոնների կոնդենսումից ստացվող α-ամինավինիլացետիլենալին սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները:

Մեր աշխատանքի համար անհրաժեշտ α-ամինակետոնները սինթեզված են հայտնի եղանակով՝ քլորելով ացետոնը և ապա մոնոքլորացետոնը ռեակցիայի մեջ մոցնելով երրորդալին ամինների հետ:

α-Դիմևթիլ-, α-դիէթիլամինակետոնները կոնդենսվում են վինիլացետիլենի հետ փոշի կծու կալիումի ներկայությամբ, չոր եթերալին լուծույթում և առաջացնում են համապատասխան վինիլացետիլենալին շարքի ամինասպիրտներ (I): Այս ամինասպիրտները էթանոլի լուծույթում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ կլանում են երեք մոլեկուլ ջրածին և առաջացնում համապատասխան ամինասպիրտներ (II):

Ամինասպիրտների (I) սուլֆատները, այլ վինիլացետիլենալին սպիրտների նման, մեթանոլի լուծույթում անդիկի սուլֆատի ներկայությամբ տաքացնելիս իզոմերանում են, տալով համապատասխան դիվինիլկետոններ (III): Ի տարբերություն մյուս դիվինիլկետոնների, առաջացած ամինադիվինիլկետոնները բացարձակապես ընդունակ չեն փորձի պլամաններում չտեղակաված վինիլալին խմբին մեթիլանոլ միացնելու. մեթանոլի լուծույթում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի երեք մոլեկուլ, առաջացնելով γ-ամինակետոններ (IV):

Ամինասպիրտները (I) ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են դեհիդրատացման, տալով ամինախումբ պարունակող դիենիններ (V): Վերջիններս էթանոլի լուծույթում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի չորս մոլեկուլ, տալով համապատասխան ամիններ (VI):

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 20, 1829, 1582 (1950).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129; ЖОХ 18, 1338 (1948); И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 68, 504; 1948, 631; И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурович, ЖОХ 19, 2168 (1949); 20, 376 (1950).
3. А. Г. Терзян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 4, 35 (1953).
4. J. W. Magee, H. R. Nenze, J. Am. Chem. Soc. 61, 2146 (1938).