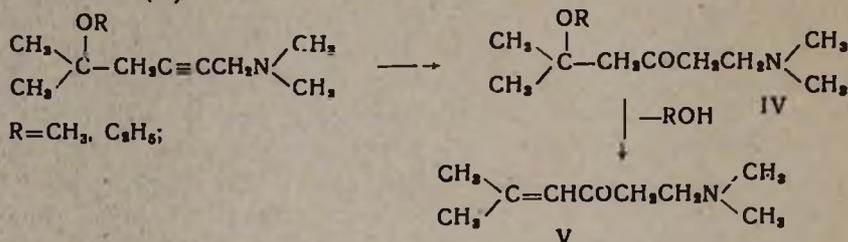
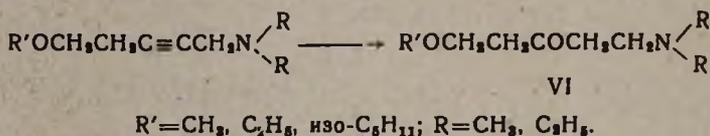


Строение эфиров ацетиленовых аминоспиртов (II) доказано путем превращения их в известные соединения. При гидрировании вышеописанных эфиров в растворе этилового спирта, в присутствии платинового катализатора они поглощают две молекулы водорода и образуют известные эфиры аминоспиртов нормального строения (III), что свидетельствует о присоединении аминов к винилэтинильному радикалу в положение 1,4.

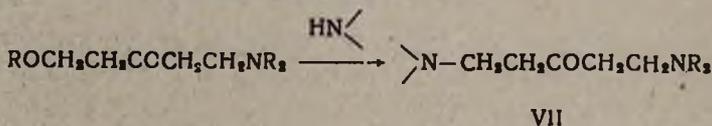
Установлено, что при гидратации эфиров ацетиленовых аминоспиртов в разбавленной серной кислоте, в присутствии сернокислой окиси ртути, вода присоединяется к тройной связи таким образом, что получаются соответствующие α -алкокси- β' -аминокетоны (IV). При этом третичные β -алкоксильные группы в условиях реакции отщепляются полностью в виде спирта, с образованием α, β -непредельных β' -аминокетонов (V).



Гидратация эфиров первичных ацетиленовых спиртов (II) протекает аналогично вышеописанному. Однако в данном случае первичные алкоксильные группы сохраняются полностью и получаются β -амино- β' -алкоксикетоны (VI).



На примере 1-диметиламино-5-этоксипентан-3-она показано, что при взаимодействии вторичных аминов с β -алкокси- β' -аминокетонами (VI) получаются β, β' -тетраалкилдиаминокетоны (VII).



Эти диаминокетоны, а также β -алкокси- β' -диметиламинокетонны могут являться хорошими исходными веществами в синтезе разнообразных физиологически активных соединений.

Экспериментальная часть

Присоединение вторичных аминов к эфирам винилацетиленовых спиртов проводилось следующим образом: смесь соответствующего эфира винилацетиленового спирта [2] и водного раствора амина на-

гревалась в металлической бомбе в течение 30—60 часов на кипящей водяной бане. Избыток диалкиламина удалялся в вакууме на водяной бане при 45°C. Раствор нейтрализовывался соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Органические основания высаливались поташем, экстрагировались эфиром, сушились сульфатом магния и перегонялись в вакууме. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

В случае эфиров третичных винилацетиленовых спиртов (в результате гидролиза эфира) с небольшим выходом получены также ранее синтезированные нами соответствующие аминокетиленовые спирты [1].

Гидрирование 1-диметиламино-5-метоксипентина-2. 7 г 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 в растворе 15 мл безводного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглонилось 2,3 л водорода. Следует по теории для гидрирования тройной связи 2,1 л водорода. После отгонки спирта остаток отогнан в вакууме. Получено 6 г 1-диметиламино-5-метоксипентана. Т. кип. 63° при 14 мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,8213.

Найдено %: N 9,92; 10,13

$C_8H_{19}ON$. Вычислено %: N 9,64.

Т. пл. пикрата 79° (из спирта); проба смешания с известным образцом [4] депрессии не дает.

Гидрирование 1-диметиламино-5-этоксипентина-2. Аналогично вышеописанному гидрировались 6 г 1-диметиламино-5-этоксипентена-2. Поглонилось 1,9 л водорода вместо 1,7 л по теории. Получено 5,2 г 1-диметиламино-5-этоксипентана. Т. кип. 70° при 9 мм; n_D^{20} 1,4318; d_4^{20} 0,8190. MR_D найдено 50,15; вычислено 49,33.

Найдено %: N 8,76; 8,77

$C_8H_{21}ON$. Вычислено %: N 8,80.

Гидратация эфиров ацетиленовых аминокетенов. Смесь 10% серной кислоты, сернокислой окиси ртути и соответствующего эфира ацетиленового аминокетенов, при постоянном перемешивании механической мешалкой, нагревалась на водяной бане при 70—80° в течение 5—6 часов. После охлаждения реакционная смесь нейтрализовывалась поташем, экстрагировалась эфиром, сушилась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы синтезированных аминокетенов приведены в таблице 2.

1,5-Диметиламинопентан-3-он. Смесь 3,5 г 1-диметиламино-5-этоксипентан-3-она и 10 мл 25% водного раствора диметиламина нагревалась в стеклянной ампуле в течение 6 часов на водяной бане при 75—85°. Реакционная смесь высаливалась поташем, экстрагировалась эфиром, сушилась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме (выход 50%). Диоксалат диаминокетона

Таблица 1

Эфиры аминоацетиленовых спиртов	Колич. исх. веш.		Время на- гревания в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% N	
	винил- ацетилен. эфир в г	25% водн. амин в мл							найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	40	200	40	22	66-67	3,5	1,4595	0,8665	53,44	51,83	8,65 8,54	8,29
$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	36	150	32	18	68-69	4	1,4582	0,8660	56,91	56,44	8,00 8,20	7,65
$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ (норм.)} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	20	100	34	9	86	8	1,4694	0,8644	67,91	65,81	6,76 6,96	6,56
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	19,2	110	36	57	84	25	1,4560	0,8765	43,79	42,72	10,19 10,21	9,92
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	21	110	31	52	78	11	1,4592	0,8764	47,93	47,33	9,02 9,04	9,03
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	31	160	100	31	96	7	1,4618	0,8698	58,01	56,55	7,88 7,80	7,66
$\begin{array}{c} \text{н-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	27,6	110	35	33	102	10	1,4584	0,8622	58,03	56,57	7,77 7,88	7,65
$\begin{array}{c} \text{н-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	18,6	160	60	20	113	9	1,4636	0,8641	65,08	65,93	6,56 6,45	6,63
$\begin{array}{c} \text{изо-C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	36,4	110	34	31	93	10	1,4588	0,8580	62,96	61,18	7,41 7,00	7,10
$\begin{array}{c} \text{изо-C}_6\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{C}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	30,4	160	34	17	115	13	1,4631	0,8630	71,70	70,40	5,83 6,08	6,08

Аминокетоны	Количество исх. вещ. в мг		Время нагрев. в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR D		% N	
	афнра аце- тиленового спирта	100% H ₂ SO ₄							найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{CHSOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	13	65	6	64	65	2	1,45890,9035	47,00	47,24	8,56	8,85	
$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6,5	50	530	59	77	10	1,45180,9532	45,31	44,74	8,18	8,80	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10	70	6	44	108	10	1,45620,9389	50,10	49,35	8,38	8,09	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	12	70	6	42	125	7	1,45490,9251	71,63	71,20	6,14	5,75	

Таблица 2

плавится при 155—156° (из спирта). Температура плавления диоксала-та соответствует литературным данным [5].

В ы в о д ы

1. Установлено, что вторичные амины присоединяются к простым эфирам винилацетиленовых спиртов; при этом получают простые эфиры ацетиленовых аминоспиртов.

2. Показано, что присоединение идет по винилэтинильному радикалу в положении 1,4.

3. Установлено, что во время присоединения аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов в случае третичных эфиров происходит частичный гидролиз с образованием соответствующего ацетиленового аминоспирта, что не имеет места в случае эфиров первичных винилацетиленовых спиртов.

4. Найдено, что вышеописанные эфиры ацетиленовых спиртов гидратируются с образованием соответствующих β -алкокси- β' -аминокетонов, причем в условиях опыта происходит отщепление третичных алкоксильных групп, находившихся в β -положении, а первичные β -алкоксильные группы при этом сохраняются полностью.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 XI 1957

Ս. Ն. Վարդանյան և Շ. Ն. Բազանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում X. Երկրորդային ամինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին և ստացված ացետիլենային ամինասպիրտների եթերների հիդրատացումը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք ցույց ենք տվել [1], որ վինիլացետիլենային սպիրտներն ամինների ջրային լուծույթների հետ փակ ամպուլում տաքացնելիս բավականին լավ ելքերով ստացվում են համապատասխան ամինացետիլենային սպիրտներ: Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել ամինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին, քանի որ այն հնարավորություն կտար ստանալ ամինացետիլենային սպիրտների եթերներ, որոնք կարող են բիոլոգիայես ազդել նյութեր հանդիսանալ:

Պարզվեց, որ ամինները վինիլացետիլենային սպիրտների եթերներին ավելի դժվար են միանում, ընդ որում ստացվում են ացետիլենային ամինասպիրտների եթերներ, իսկ երրորդային ացետիլենային սպիրտների եթերների դեպքում ստացվում են նաև ացետիլենային ամինասպիրտներ: Հաստատված է, որ ռեակցիայի պրոդոկտի ելքը փոքրանում է ալկոքսի ռադիկալի մեծացման հետ: Ացետիլենային ամինասպիրտների եթերներն էթանոլի միջավայրում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի եր-

կու մոլեկուլ, առաջացնելով պարզ կառույց ունեցող ամինոսպիրտների հալստների եթերներ, որը վինիլէթինիլ ռադիկալին 1, 4: դիրքում ամինների միացման ապացույց է: Հաստատված է, որ նոսր ծծմբական թթվում մոդիկի սուլֆատի ներկայութիւնում ացետիլինալին ամինոսպիրտների եթերների հիդրատացման ժամանակ ջուրը միանում է եռակի կապին այնպես, որ ստացվում են համապատասխան β -ալկոքսի- β -ամինակետոններ, ընդ որում երրորդալին սպիրտների եթերների դեպքում փորձի պայմաններում պոկվում են β -ալկոքսի խմբերը և գոլանում α, β -չհագեցած β' -ամինակետոններ:

Երկրորդալին ամինների և β -ալկոքսիամինակետոնների փոխազդեցութիւն հետևանքով ստացվում են β, β' -տետրաալիլդիամինակետոններ:

Այդ դիամինակետոնները, ինչպես և β -ալկոքսի- β' -դիմեթիլամինակետոնները կարող են ելանյութեր հանդիսանալ ֆիզիոլոգիապես ակտիվ տարբեր նյութերի սինթեզի համար:

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадянян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ IX, № 10, 107 (1956)
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 2, 706 (1938); С. А. Вартамян, Н. В. Жамагорцян, Ш. О. Бадянян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 125 (1957).
3. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 22, 1794 (1952).
4. Clarke, J. Chem. Soc. 103, 1703 (1913).
5. H. M. E. Cardwell, J. Chem. Soc. 1950, 1056.