

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетилена

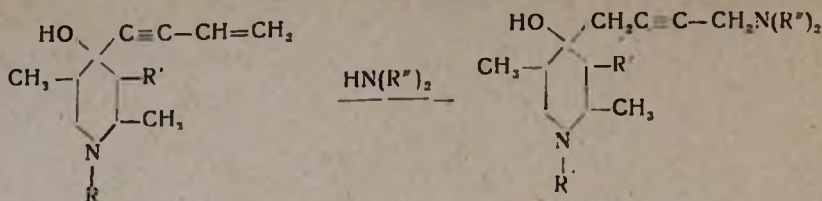
Сообщение XVIII. Присоединение аминов к винилацетиленовым пиперидам

Ранее нами было установлено [1], что при нагревании винил-ацетиленовых спиртов с водными растворами аминов в запаянной ампуле с хорошими выходами получают соответствующие аминокетил-еновые спирты. В настоящей статье мы описываем реакцию присоединения аминов к другим винилацетиленовым спиртам, содержащим пипериновое кольцо. Эти аминокетил-еновые пиперидолы могут являться хорошими и доступными исходными продуктами для синтеза разнообразных физиологически активных веществ.

Винилацетиленовые пиперидолы синтезированы по методу Назарова [2]: конденсацией винилацетилена с соответствующими 4-пиперидонами. Последние синтезированы нами видоизмененным способом Назарова [3]: путем перемешивания соответствующих β -алкокситетон-ов с водными растворами аминов и аммиака, оставлением при комнатной температуре в течение трех суток и последующей обработкой. Таким образом выход 4-пиперидонов достигает 80%.

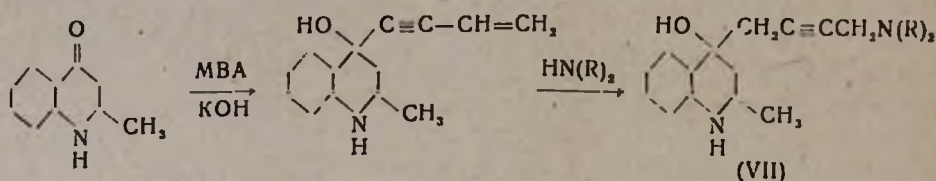
Присоединение аминов к 4-винилэтинил-4-пиперидолам проводилось нагреванием смеси водных растворов диалкиламинов и соответствующих винилацетиленовых пиперидолов в течение 30—40 часов в металлической бомбе на кипящей водяной бане; при этом образуются 4-(4'-диалкиламино-2-бутинил)-4-пиперидолы. Таким путем нами синтезирована целая серия ацетиленовых аминокетил-енолов.

При взаимодействии водных растворов диметил- и диэтиламинов с отдельными стереоизомерами 1,2,5-триметил-4-винилэтинил-4-пиперидола получают с хорошими выходами соответствующие 1,2,5-триметил-4-(4'-диалкиламино-2-бутинил)-4-пиперидолы (I, II), а из 1,2,3,5-тетраметил-4-винилэтинил-4-пиперидола — 1,2,3,5-тетраметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-пиперидол (III). Присоединение вторичных аминов к 2,5-диметил-4-винилэтинил-4-пиперидолу и 2,3,5-триметил-4-винилэтинил-4-пиперидолу приводит к получению 2,5-диметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-пиперидола (IV), 2,3,5-триметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-пиперидола (V) и 2,3,5-триметил-4-(4'-N-пиперидил-2-бутинил)-4-пиперидола соответственно (VI):

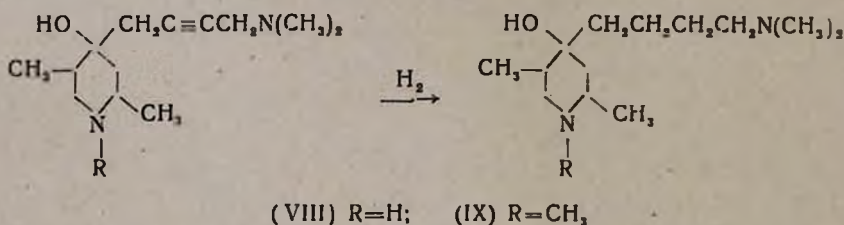


- (I) $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}''=\text{H}$; (II) $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$; (III) $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$;
 (IV) $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{CH}_3$; (V) $\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$; (VI) $\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{CH}_3$;
 $\text{R}''=\text{пентаметилен}$.

Аналогично протекает и реакция присоединения аминов к α - и β -формам 2-метил-4-винилэтинилдекагидро-4-оксихинолина, что и приводит к получению соответствующих форм 2-метил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-декагидро-4-оксихинолина (VII):



На примере 1,2,5-триметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-пиперида (I) и 2,5-диметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-пиперида (IV) показано, что при гидрировании аминокетеновых пиперидолов в спиртовом растворе в присутствии незначительного количества платинового катализатора они поглощают по две молекулы водорода и превращаются в соответствующие предельные замещенные 4-(4'-диметиламинобутил)-4-пиперидолы:



Экспериментальная часть

Синтез 4-пиперионов. 1 моль соответствующего метоксикетона перемешивался с 3—5 молями водного раствора амина (25%-ного) и оставлялся на двое-трое суток, затем обрабатывался известным способом [3]. Константы полученных 4-пиперионов совпадают с литературными данными [3].

Винилацетиленовые спирты готовились по известным прописям, константы полученных соединений соответствуют литературным данным [2]. 2-Метил-4-винилэтинил-4-оксидекагидрохинолин получен у нас в кристаллическом виде, в то время как в литературе он описан

как жидкий [2]. Соответствующей обработкой нам удалось выделить его α - и β -формы, константы которых приведены в таблице. α -Форма растворяется в эфире, а β -форма в метаноле.

Присоединение аминов к 4-винилэтинил-4-пиперидам. Смесь соответствующего винилацетиленового пиперида и водного раствора амина нагревалась в металлической бомбе в течение 30—40 часов на кипящей водяной бане. Избыток амина удалялся в вакууме на водяной бане при 45°. Органическое основание высаливалось поташем, экстрагировалось эфиром, сушилось сульфатом магния и перегонялось в вакууме. Константы соответствующих аминокетиленовых 4-пиперидолов приведены в таблице.

Присоединение диметиламина к α - и β -формам 2-метил-4-винилэтинил-4-оксидекагидрохинолина. Синтез проводился аналогично вышеописанному. Константы полученных изомерных аминокетиленовых 2-метил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-оксидекагидрохинолинов приведены в таблице.

Пикраты получены обычным способом: после добавления амина к спиртовому раствору пикриновой кислоты дипикрат выпадает в виде густой массы, которая затем кристаллизуется из ацетона. Монопикрат остается в растворе спирта и выпадает после удаления части спирта.

Гидрирование 1,2,5-триметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-пиперида. 6 г аминокпиперида в растворе безводного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглотилось 1,3 л водорода. Для гидрирования тройной связи требуется по теории 1,2 л. После отгонки спирта остаток отогнан в вакууме. Получено 4,8 г 1,2,5-триметил-4-(4'-диметиламинобутил)-4-пиперида; т. кип. 145—146° при 7 мм; n_D^{20} 1,4920.

Найдено %: N 11,49; -11,68

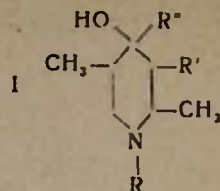
$C_{14}H_{30}ON_2$. Вычислено %: N 11,61.

Т. пл. дипикрата 145—146°.

Гидрирование 2,5-диметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-пиперида. Аналогично вышеописанному гидрировалось 6 г пиперида. Поглотилось 1,2 л водорода вместо 1,3 л (теоретического). Получено 4,5 г 2,5-диметил-4-(4'-диметиламинобутил)-4-пиперида; т. кип. 138° при 5 мм; n_D^{20} 1,4930.

Найдено %: N 11,85; 11,97

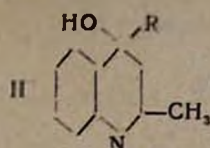
$C_{13}H_{28}ON_2$. Вычислено %: N 12,28.



Структурная формула	Т. пл. исходных винилацети- леновых спиртов	Количество исходных веществ	
		винилаце- тил. спирт в %	водный амин 25°/в в мл
I R=CH ₃ , R'=H, R''=—CH ₂ —C≡C—CH ₂ N(CH ₃) ₂	96—97	17	80
I	81—82	17	90
I	смесь изомерных спиртов	15	80
I R=CH ₃ , R'=H, R''=—CH ₂ —C≡C—CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂		6	4
I R=CH ₃ , R'=H, R''=—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	—	—	—
I R=H, R'=H, R''=—CH ₂ C≡CCH ₂ N(CH ₃) ₂	—	25	150
I R=H, R'=H, R''=—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	—	—	—
I R=CH ₃ , R'=CH ₃ , R''=—CH ₂ C≡CCH ₂ N(CH ₃) ₂	—	17	90
I R=H, R'=CH ₃ , R''=—CH ₂ C≡CCH ₂ N(CH ₃) ₂	*	20	150
I R=H, R'=CH ₃ , R''=—CH ₂ C≡CCH ₂ N	—	10	80
II R=—C≡C—CH=CH ₂	125—127	—	—
II	180—181	—	—
II	смесь изомерных спиртов	—	—
II R=—CH ₂ C≡CCH ₂ N(CH ₃) ₂	126—127	9	150
II R=—CH ₂ C≡CCH ₂ N(CH ₃) ₂	10—181	9	160

Выводы

1. Показано, что при нагревании смеси водных растворов аминов и винилацетиленовых пиперидолов в металлической бомбе происходит присоединение аминов к винилэтинильному радикалу и образуются соответствующие замещенные 4-4'-диметиламино-2'-бутинил)-4-пиперидолы.



Время нагревания в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	Анализ на N в %		Т. пл. в °С	
					найдено	вычислено	дипикратов (из ацетона)	монопикратов (из спирта)
30	82	148	3	1,5083	12,00 12,27	11,76	171—173	147—148
31	80	135—136	3	1,5030	12,25 11,97	11,76	83—90	129—133
28	75	133—134	0,5	1,5090	11,61 11,78	11,76	—	—
40	50	155—156	3	1,5030	10,21 10,28	10,51	—	—
		145—146	6	1,4920	11,49 11,68	11,61	145—146	*
30	83	149—150	3	1,5108	12,31 12,20	12,50	—	—
		138	5	1,4920	11,85 11,97	12,28	—	—
30	75	158—159	4	1,5110	11,00 10,90	11,11	—	—
31	79	150—151	3	1,5100	11,40 11,52	11,76	—	—
34	58	171—172	3,5	—	9,81 9,87	10,00	—	—
—	—	—	—	—	6,35 6,63	6,48	—	—
—	—	—	—	—	6,28 6,21	6,48	—	—
—	—	145—146	4	—	5,98 5,94	6,48	—	—
36	72	163—164	3	—	10,62 10,52	10,72	—	—
34	74	166—167	3	—	10,70 10,84	10,72	—	—

2. Установлено, что диметиламин присоединяется к α- и β-формам 2-метил-4-винилэтинил-4-оксидекагидрохинолина с образованием α- и β-форм диметиламиноацетиленовых 4-оксидекагидрохинолинов.

3. Гидрированием 2,5-диметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутирил)-4-пиперида и 1,2,5-триметил-4-(4'-диметиламино-2'-бутирил)-4-пиперида получены соответствующие предельные аминопиперидолы.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 6 IV 1959

Ա. 2. Վարդանյան, Շ. 2. Բաղանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XVIII. Ամիճճերի միացումը վինիլացետիլենային պիպերիդոլներից

Ա մ վ ի ո վ ու մ

Առաջներում մենք ցույց էինք տվել [1], որ վինիլացետիլենային սպիրտների և ջրային ամինների խառնուրդը փակ ամպուլում հուսցող ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելիս լավ հլքերով առաջացնում են համապատասխան ամինաացետիլենային սպիրտներ:

Ներկա հոդվածում նկարագրվում է ամինների և վինիլացետիլենային պիպերիդոլների փոխազդեցության ռեակցիան, ստացվող ամինաացետիլենային պիպերիդոլները կարող են ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութերի սինթեզի համար մատչելի ելանյութեր հանդիսանալ:

Ելանյութ վինիլացետիլենային պիպերիդոլները սինթեզված են Նազարովի եղանակով [2]:

Վինիլացետիլենային 4-պիպերիդոլների և համապատասխան ալկիլամինների խառնուրդը փակ ամպուլում հուսցող ջրային բաղնիքի վրա 30—40 ժամ տաքացնելիս լավ հլքերով առաջանում են համապատասխան ամինաացետիլենային պիպերիդոլներ: Այս ռեակցիան ուսումնասիրված է ինչպես N-ալկիլ և N-չտեղակալված պիպերիդոլների տարբեր տարածական իզոմերների, նուլնպես և 4-օքսիդեկահիդրոսինոլինի օդակ պարունակող վինիլացետիլենային սպիրտների տարածական իզոմերների դեպքում:

Ստացվող ամինաացետիլենային սպիրտներն էթիլ սպիրտի միջավայրում պլատինի կատալիզատորի ներկալուծված հիդրավելիս կլանում են ջրածրնի երկու մոլեկուլ և վեր են ածվում համապատասխան հաջեցած ամինասպիրտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 9, 107 (1956); ХН 10, 347 (1957); ХН 12, 37 (1959).
2. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 68.
3. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 610, 622.