

С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетиленов

Сообщение XXVI. Синтез аминокетиленовых фенолов и их эфиров

На базе технически доступных винилацетиленовых спиртов и дивинилацетиленовых углеводородов в нашей лаборатории разработан общий метод синтеза ацетиленовых аминоксоединений.

Установлено, что первичные и вторичные амины, а также аммиак присоединяются к вышеуказанным винилэтинилкарбинолам и диенинам в положении 1,4 винилэтинильного радикала с образованием соответствующих алленовых аминоксоединений. Последние в условиях эксперимента под влиянием избытка амина изомеризуются в соответствующие ацетиленовые амины.

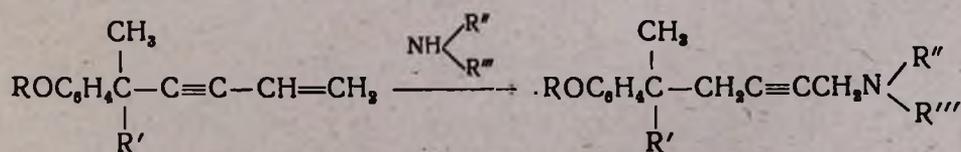
Показано, что эта реакция общая как для алифатических, алициклических, ароматических [1], гетероциклических [2] винилацетиленовых спиртов и их эфиров [3], так и для дивинилацетиленовых углеводородов [4].

Продолжая наши исследования в этой области, в данной работе мы поставили перед собой задачу осуществить реакцию присоединения аминов к винилэтинильному радикалу в соединениях, содержащих гидроксил в ароматическом ядре.

Для этой цели в качестве исходных соединений мы избрали винилацетиленовые фенолы и их эфиры, которые легко получают алкилированием фенола и его эфиров с помощью винилацетиленовых спиртов [5]; эфиры синтезируются также этерификацией винилацетиленовых фенолов [6].

Присоединение аминов к *п*-замещенным фенолам и их эфирам проводилось нагреванием смеси водных растворов соответствующих аминов и замещенных фенолов и их эфиров в течение 60—80 часов в стеклянной ампуле на кипящей водяной бане.

При взаимодействии водных растворов диметиламина и этиламина с диметилвинилэтинил-4-оксифенилметаном и метилэтилвинилэтинил-4-оксифенилметаном, как и следовало ожидать [1—4], получаются соответствующие аминокетиленовые фенолы (I—III):

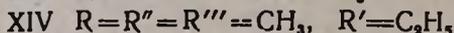
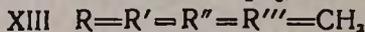
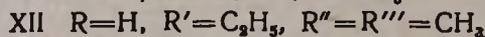
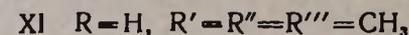
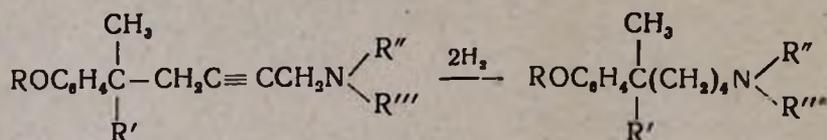


- I R=H, R'=R''=R'''=CH₃,
 II R=H, R'=C₂H₅, R''=R'''=CH₃

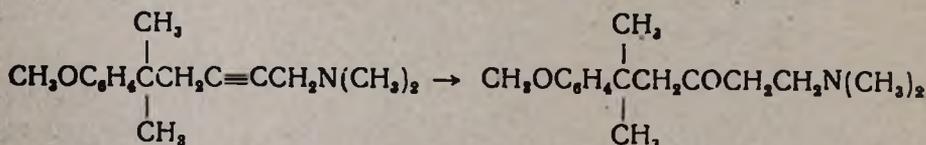
- III R=H, R'=CH₃, R''=H, R'''=C₂H₅
 IV R=H, R'=CH₃, R'' и R'''=пентаметилен
 V R=H, R'=C₂H₅, R'' и R'''=пентаметилен
 VI R=R'=R''=R'''=CH₃
 VII R=R''=R'''=CH₃, R'=C₂H₅
 VIII R=C₂H₅, R'=R''=R'''=CH₃
 IX R=C₃H₇, R'=R''=R'''=CH₃
 X R=C₄H₉, R'=R''=R'''=CH₃

К указанным винилацетиленовым фенолам при тех же условиях присоединяется также пиперидин, но при этом выходы ожидаемых аминов (IV и V) низкие. Вышеописанным способом получены также аминокетиленовые фенолоэфир (VI—X), но при этом установлено, что амины присоединяются к винилацетиленовым фенолам лучше, чем к их соответствующим эфирам.

Полученные ароматические аминокетоны (I и II) и их эфиры (VI и VII) при гидрировании в присутствии платинового катализатора в среде абсолютного этилового спирта присоединяют по две молекулы водорода и образуют насыщенные аминокетоны и их эфиры соответственно (XI—XIV):



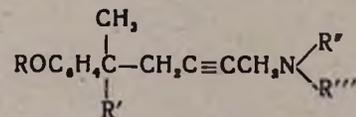
Показано, что при нагревании аминокетиленового эфира (VI) в растворе разбавленной серной кислоты в присутствии сернистой ртути он, аналогично другим β-ацетиленовым аминам, подвергается гидратации с образованием соответствующего β-аминокетона [7]:



Экспериментальная часть

Присоединение аминов к винилацетиленовым фенолам. Смесь винилацетиленового фенола и водного раствора соответствующего амина нагревалась в запаянной стеклянной ампуле в течение 60—65 часов на кипящей водяной бане. Избыток амина удалялся в слабом

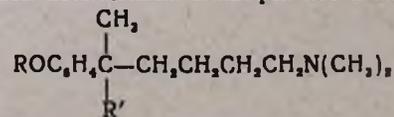
Константы аминокетиленовых фенолов и их эфиров



R	R'	R''	R'''	Кол-во исходных веществ в 2		Время в час.	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% N				Т. пл. пикрата в °С	
				винилац. карб.	амин.							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	200	60	62	145—146	3	1,5426	0,9836	73,98	72,25	6,28 6,36	6,06				
H	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	25	150	65	50	147	2,5	1,5470	0,9925	78,28	76,06	5,67 5,26	5,71	11,78 11,66	11,81		124—125
H	CH ₃	пентаметилен		10	33	50	15	193	2					4,86 4,75	5,16				
H	C ₆ H ₅	пентаметилен		10	35	46	15	195	3					4,30 4,40	4,91				
H	CH ₃	H	C ₆ H ₅	20	180	80	25	160—162	4	1,5465	0,9836	73,98	72,25	5,48 5,51	6,06				
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	30	180	60	50	153—154	5	1,5258	0,9655	77,88	76,07	5,52 5,82	5,71				
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	10	120	70	30	152	3	1,5344	0,9785	82,32	80,68	5,95 6,01	5,40	11,90 12,00	11,40		93—95
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	20	180	70	25	145—146	5	1,5292	0,9725	82,16	80,68	5,57 5,89	5,40				
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	20	180	75	35	150—151	3	1,5150	0,9480	86,85	85,30	4,65 4,98	5,12				
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	17	170	75	35	178—180	6	1,5380	0,9725	91,02	89,91	4,70 4,73	4,87				

Таблица 2

Константы насыщенных аминифенолов и их эфиров



R	R'	Кол-во исходных веществ		Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		% N				Т. пл. пикрата в °С
		ацетилен. амино-соед. в г	водорода в л							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	C ₂ H ₅	3,5	0,64	15	78	145—146	3,5	1,5095	0,9529	78,16	77,95	5,29 5,41	5,62			
CH ₃	CH ₃	2,5	0,49	22	88	147—150	5	1,5079	0,9322	79,60	78,07	5,78 5,64	5,62	12,03 11,89	11,71	181—182
CH ₃	C ₂ H ₅	1,5	0,28	26	79	145	2	1,5108	0,9505	82,68	82,68	5,52 5,33	5,32			118
H	CH ₃	2	0,41	28	80	т. пл.	95—97	--	—	—	—	5,90 5,75	5,95			

вакууме на водяной бане при 45° . Реакционная смесь экстрагировалась эфиром, сушилась сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы соответствующих аминокетилиновых фенолов приведены в таблице 1.

Присоединение аминов к эфирам винилацетилиновых фенолов.

Присоединение амина к эфирам винилацетилиновых фенолов проводилось аналогично вышеописанному. После удаления избытка амина органическое основание высаливалось поташом, экстрагировалось эфиром, сушилось сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы соответствующих эфиров аминокетилиновых фенолов приведены в таблице 1.

Гидрирование аминокетилиновых фенолов и их эфиров. Соответствующее количество аминокетилинового фенола или его эфира гидрировалось в спиртовом растворе в присутствии платинового катализатора. Константы насыщенных аминифенолов и их эфиров приведены в таблице 2.

Гидратация 1-диметиламино-5-метил-5-п-метоксифенилгексина-2. Смесь 70 мл 10%-ной серной кислоты, 2 г сернокислой ртути и 5 г 1-диметиламино-5-метил-5-п-метоксифенилгексина-2 при непрерывном перемешивании нагревалась на водяной бане в течение 8 часов при $60-65^{\circ}$, затем высаливалась поташом, экстрагировалась эфиром, сушилась сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Т. кип. $163-164$ при 5 мм; n_D^{20} 1,5172; d_4^{20} 1,0016. M_{RD} найдено 79,45, вычислено 79,81.

Найдено %: N 4,94, 5,21

$C_{16}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 5,32.

Т. пл. оксалата $77-78^{\circ}$ (из эфира).

Найдено %: C 61,59; H 7,52

$C_{18}H_{27}O_4N$. Вычислено %: C 61,2; H 7,65.

Семикарбазон выпадает в виде масла и не кристаллизуется.

В ы в о д ы

1. Установлено, что амины присоединяются к винилацетилиновым фенолам и их эфирам; при этом образуются соответствующие аминокетилиновые фенолы и их эфиры.

2. Показано, что полученные аминокетилиновые фенолы и их эфиры в среде абсолютного этилового спирта в присутствии платинового катализатора поглощают по две молекулы водорода и превращаются соответственно в предельные аминифенолы и их эфиры.

3. При гидратации 1-диметиламино-5-метил-5-*n*-метоксифенилгексина-2 образуется 1-диметиламино-5-метил-5-*n*-метоксифенилгексан-3-он.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 II 1961

Օ. Հ. Վարդապետյան, Ս. Դ. Վարդապետյան և Շ. Հ. Բազադյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXVI: Ամինոացետիլենային ֆենոլների և ցրանց երբեքների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ո մ

Նախորդ աշխատանքներում ցույց էր տրված, որ ամինները միանալով վինիլացետիլենային սպիրտներին և ղիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին նախ առաջացնում են միջանկյալ ալիենային ամիններ, որոնք ապա իզոմերանում են համապատասխան ացետիլենային ամինամիացություններին:

Շարունակելով մեր հետազոտությունները այդ բնագավառում, ներկա աշխատանքում հաղորդվում է այն մասին, որ ամինները միանում են նաև վինիլացետիլենային ֆենոլներին և նրանց եթերներին ու առաջացնում են համապատասխան ամինոացետիլենային ֆենոլներ կամ նրանց եթերները:

Հաստատված է, որ ամինները ավելի լավ ելքով են միանում վինիլացետիլենային ֆենոլներին քան նրանց եթերներին:

Ստացված ացետիլենային ամինոֆենոլների և նրանց եթերների հիդրոմով պատրաստվել են համապատասխան հազեցած ամինամիացություններ, իսկ նրանցից մեկի հիդրատացիայով ստացվել է β -ամինոկետոն: Ստացված տվյալները անալոզ են մեր կողմից նախկինում հալոնարերած օրինաչափություններին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 10 (1956), ХН 10, 347 (1957).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 185 (1958).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958); 13, 141 (1960).
5. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Ф. И. Готман, Изв. АН СССР, ОХН 1941 62; И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 392.
6. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 419 (1960).
7. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 37 (1959).