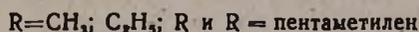
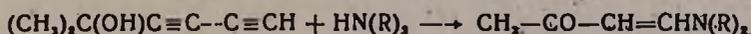


ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Взаимодействие аминов с диацетиленовыми спиртами

Ранее в нашей лаборатории было показано, что амины присоединяются к винилацетиленовым спиртам в положении 1,4 с образованием соответствующих аминокетиленовых спиртов [1]. Было известно также, что присоединение аминов к диацетилену приводит к получению β-диалкиламиновинилацетиленов [2].

С целью установления порядка присоединения аминов к диацетиленовым спиртам нами изучено взаимодействие диалкиламинов с диметилдиацетиленовым карбинолом в присутствии воды. При этом установлено, что при нагревании водных аминов и диметилдиацетиленового карбинола на кипящей водяной бане в течение 6 часов вместо ожидаемых аминокетиленовых спиртов получают метил-β-диалкиламиновинилкетон:



Константы полученных аминокетонов хорошо совпадают с литературными данными [3]. Под влиянием серной кислоты метил-β-диэтиламиновинилкетон циклизуется в 1,3,5-триацетилбензол [4]. Для установления химизма образования метил-β-диалкиламиновинилкетонных дополнительных исследований.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметилдиацетиленилкарбинола с диэтиламино. 11 г диметилдиацетиленилкарбинола и 110 г 50%-ного раствора диэтиламина нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 6 часов. Избыток амина удален, остаток подкислен и экстрагирован эфиром. Водный слой органических оснований насыщен поташом. Выделившееся масло экстрагировано эфиром, высушено сернокислым магнием, и после отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 10,2 г метил-β-диэтиламиновинилкетона с т. кип. 118—119° при 4 мм, n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 0,9365. Пикрат, т. пл. 114—115° (из спирта). По литературным данным, т. кип. 121—125° при 6 мм, n_D^{20} 1,5378; пикрат, т. пл. 115—116°.

Найдено %: N 10,14; 10,01

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено %: N 9,9.

Аналогично реакция протекает с диметиламином и пиперидином. Метил- β -диметиламиновинилкетон—т. кип. $97-98^\circ$ при 3 мм, n_D^{20} 1,5539; d_4^{20} 0,9732. Пикрат, т. пл. 112° . По литературным данным, т. кип. $101-102^\circ$ при 5 мм, n_D^{20} 1,5562; пикрат, т. пл. $116-118^\circ$.

Найдено %: N 11,95; 12,13
 $C_6H_{11}NO$. Вычислено %: N 12,24.

Метил- β -N-пиперидилвинилкетон—т. кип. $152-153^\circ$ при 5 мм, n_D^{20} 1,5728, d_4^{20} 1,0211; пикрат, т. пл. $123-124^\circ$. По литературным данным, т. кип. $154-155^\circ$ при 7 мм, n_D^{20} 1,5730; пикрат, т. пл. $122-123^\circ$.

Найдено %: N 9,38; 9,20
 $C_9H_{15}NO$. Вычислено %: N 9,16.

Циклизация метил- β -диэтиламиновинилкетона. Смесь 4 аминovinилкетона и 40 мл 10%-ной H_2SO_4 перемешивалась при 60 в течение 2 часов, затем тщательно экстрагировалась эфиром и высушивалась сернокислым магнием. После отгонки эфира выделено 1,4 г 1,3,5-триацетилбензола с т. пл. $159-160^\circ$; по литературным данным, т. пл. $162-163^\circ$ [4].

С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 20 IV 1963

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, Ф.МЕТ 9, 107 (1956); ХН 10 347 (1957); 12, 37 (1959); 13, 133 (1960).
2. А. А. Петров, И. А. Маретина, ЖОХ 30, 696 (1960); М. Ф. Шостаковский, И. А. Чепулаева, И. В. Кондратьева, ЖОХ 30, 75 (1960).
3. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 991.
4. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН 4 395 (1951).