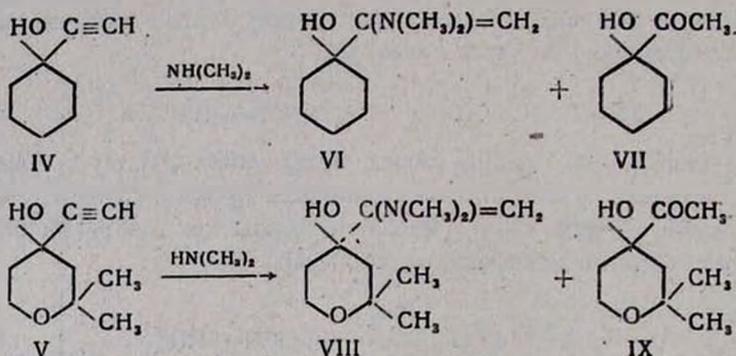


Отдельными опытами показано, что при перемешивании аминов (II) в условиях эксперимента или с разбавленной серной кислотой вследствие гидролиза аминогруппы образуются диалкилацетилкарбинолы (III), идентичные предыдущим образцам.

В ИК-спектрах виниламинов (II) найдена характеристическая частота незамещенной винильной группы (3090 см^{-1}).

1-Этинилциклогексанол (IV) и 2,2-диметил-4-этинилтетрагидро-4-пиранол (V) аналогичным образом вступают в реакцию с диметиламином с образованием виниловых аминоспиртов (VI, VIII) и продуктов их гидролиза (VII, IX) соответственно:



Кетоспирт (VII) был получен также гидролизом соответствующего виниламина (VI) в присутствии серной кислоты. Установлено, что в условиях реакции под влиянием аминов происходит частичное расщепление исходных ацетиленовых спиртов. Так, например, в случае 1-этинилциклогексанола из нейтральных продуктов реакции выделен и идентифицирован циклогексанон.

Надо отметить, что в виниламинах наблюдается большое расхождение молекулярных рефракций, причем найденная всегда меньше вычисленной.

Экспериментальная часть

Присоединение диметиламина к диметилэтинилкарбинолу (I, $R=\text{CH}_3$). Смесь 25,2 г диметилэтинилкарбинола [7] и 300 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагревалась в автоклаве в течение 23 часов при $105-115^\circ$. Затем избыток диметиламина отгонялся на водяной бане в слабом вакууме. Реакционная смесь нейтрализовалась соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме; получено, 1,5 г диметилацетилкарбинола (III),

т. кип. 133—134°; n_D^{20} 1,4115; динитрофенилгидразон плавится при 140°; в литературе т. пл. 141° [6].

Водный раствор солей органических оснований высаливался поташом и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушивался сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 13,8 г 2-диметиламино-3-метил-1-бутен-3-ола (II); т. кип. 35—37° при 11 мм; n_D^{20} 1,4205; d_4^{20} 0,6947. M_{R_D} найдено 34,51; вычислено 39,89.

Найдено %: N 10,25

$C_7H_{15}ON$. Вычислено %: N 10,85.

ИК-спектр показывает характеристическую частоту двойной связи с незамещенной винильной группой (3090 cm^{-1}).

Гидролиз 2-диметиламино-3-метил-1-бутен-3-ола (II). а) Смесь 3 г 2-диметиламино-3-метил-1-бутен-3-ола, 50 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась при 110° в течение 17 часов. После обычной обработки из нейтральной фракции выделено 0,5 г диметилацетилкарбинола (III); т. кип. 135°; n_D^{20} 1,4120; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 139° [6].

б) Смесь 5 г 2-диметиламино-3-метил-1-бутен-3-ола и 50 мл 10%-ного водного раствора серной кислоты перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 часов. После обычной обработки выделено 2,5 г диметилацетилкарбинола (III); т. кип. 134—135°; n_D^{20} 1,4128; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 140° и не дает депрессии с известным образцом [6].

Присоединение диметиламина к метилэтилэтинилкарбинолу (I, R=C₂H₅). Из 10 г метилэтилэтинилкарбинола [7], 100 мл 25%-ного водного раствора диметиламина при нагревании (105—115°) в течение 20 часов аналогично вышеописанному выделено 5,2 г 2-диметиламино-3-метил-1-пентен-3-ола (II, R=C₂H₅); т. кип. 45° при 10 мм; n_D^{20} 1,4218; d_4^{20} 0,9378. M_{R_D} найдено 38,73; вычислено 44,14.

Найдено %: N 9,74

$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,78.

Присоединение диметиламина к 1-этинилциклогексан-1-олу (IV). 10 г этинилциклогексанола [7] и 100 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагревались при 110—120° в течение 18 часов. После обычной обработки из эфирного экстракта выделены:

I фракция—1 г вещества; т. кип. 152—153° при 690 мм, n_D^{20} 1,4520; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 160° и не дает депрессии с динитрофенилгидразоном циклогексанона [8].

II фракция—1,2 г 1-ацетилциклогексанола-1 (VII); т. кип. 78° при 6 мм, n_D^{20} 1,4710; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 142° [6].

Из водных растворов органических оснований после высаливания поташом выделено 3 г 1-[1'-диметиламиновинил]-циклогексанола (VI);

т. кип. 80—84° при 6 мм; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,0010. M_{RD} найдено 48,56; вычислено 51,17.

Найдено %: N 8,25
 $C_{10}H_{10}ON$. Вычислено %: N 8,22.

Гидролиз 1-[1'-диметиламиновинил]-циклогексанола (VI). Смесь 1 г 1-[1'-диметиламиновинил]-циклогексанола, 10 мл 10%-ного раствора серной кислоты взбалтывалась при комнатной температуре в течение 10 часов. После соответствующей обработки выделено 0,5 г 1-ацетилциклогексан-1-ола (VII); т. кип. 76° при 6 мм; n_D^{20} 1,4700; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 142°. В литературе т. пл. 143° [6].

Присоединение диметиламина к 2,2-диметил-4-этинилтетрагидро-4-пиранолу (V). Аналогично вышеописанному из 20 г 2,2-диметил-4-этинилтетрагидро-4-пиранола [7] и 250 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагреванием (115—120°) в течение 18 часов и дальнейшей обработкой выделены: 3,5 г 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидро-4-пиранола (IX); т. кип. 123—124° при 20 мм, n_D^{20} 1,4682 [7] и 6,9 г 2,2-диметил-4-(1'-диметиламиновинил)-тетрагидро-4-пиранола (VIII); т. кип. 92° при 4 мм; n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,0112. M_{RD} найдено 54,43; вычислено 57,44.

Найдено %: N 7,34
 $C_{11}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 7,02.

В ы в о д ы

Показано, что диметиламин присоединяется к ацетиленовым спиртам таким образом, что образуются диалкиламиновинилкарбинолы, которые в условиях опыта подвергаются частичному гидролизу с образованием ацетилкарбинолов.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 20 VII 1963

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Շ. Բադանյան և Ռ. Գ. Ագաբաբլյան

ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻՆ

Ա մ փ ա փ ու լ մ

Ցույց է տրված, որ ամինները միանալով ալգեալինային սպիրտներին, առաջացնում են համապատասխան ամինաէթիլենային սպիրտներ (II, VI, VIII): Վերջինները փորձի պայմաններում մասամբ ենթարկվում են հիդրոլիզի, տալով համապատասխան α-կետոլներ (III, VII, IX), որոնք իդենտիֆիկացվել են հալտնի նմուշների հետ: Արդ նույն կետոլները (III) ստացվել են նաև սինթեզված ամինասպիրտների (II) թթվային հիդրոլիզով: Արսպիտով ապացուցվել է, որ ամինները միանում են վինիլալգեալինային սպիրտներին Մորկովնիկովի կանոնի համաձայն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *J. D. Rose, R. A. Gale, J. Chem. Soc. 1949, 750, 792; C. W. Kruse, R. F. Kleinschmidt, J. Am. Chem. Soc. 83, 213, 216 (1961).*
2. *C. Gardner, V. Kerrigan, J. D. Rose, B. C. L. Wedon, J. Chem. Soc. 1949, 789.*
3. *K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. C. L. Wedon, J. Chem. Soc. 1948, 45.*
4. *H. R. Snyder, H. Cohen, W. J. Tap, J. Am. Chem. Soc. 81, 3560 (1939).*
5. *J. F. Arens, H. C. Volger, T. Doornbos, J. Bonnema, J. W. Gredenus, J. H. Van Den Hende, Rec. trav. chim. 75, 1459 (1956); 77, 1170 (1958).*
6. *С. Г. Мацюян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, ЖОХ 30, 1202 (1960).*
7. *И. Н. Назаров, И. Л. Котляровский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ 23, 1900 (1953); И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 29, 1770 (1953).*
8. *Словарь орг. соединений 1. ИЛ, Москва, 1949, 597.*