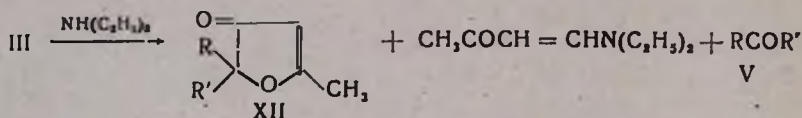


б. R и $R' =$ пентаметилен

Данные ИК-спектров подтверждают предполагаемое строение аминокетонов (VIII). Строение дигидрофуранонов (XII) доказано встречным синтезом и спектральным анализом [3]; при гидратации как диметилдиацетиленилкарбинола (XIII), так и диметилацетиленилкарбинола (XIV) выделен дигидрофуранон (XII, $R=R'=\text{CH}_3$).

Установлено, что увеличение продолжительности реакции понижает выходы соединений (VIII) и (XII). При дальнейшем увеличении продолжительности реакции они вовсе не образуются, вместо них получаются кислоты и низкокипящие амины, которые не исследовались.

Диацетиленовые гликоли (III) реагируют с диэтиламином, в противоположность диметиламину, таким образом, что наряду с дигидрофуранонами (XII) образуется и диэтиламинovinилметилкетон, который идентифицирован с известным образцом [2]. При этом выделены и охарактеризованы также соответствующие кетоны (V):



Приведенные данные показывают, что в случае диэтиламина реакция протекает, кроме указанной схемы, и по другому механизму, т. е. с первоначальным расщеплением гликоля до диацетиленового спирта и последующим присоединением по приведенному ранее механизму [1].

Экспериментальная часть

Взаимодействие тетраметилгексадииндиола с диметиламином. 20 г гликоля (III, $R=R'=\text{CH}_3$) [4] и 120 мл диметиламина (35%) нагревались в запаянной ампуле при 120° в течение 5 часов. Затем избыток амина удалялся, остаток подкислялся, нейтральные продукты экстрагировались эфиром и высушивались сульфатом магния. Выделено 7,2 г 2,5,5-триметил-4,5-дигидрофуранона-4 (XII, $R=R'=\text{CH}_3$), т. кип. $54\text{--}56^\circ/11 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,9887. M_{R_D} найдено 34,96; вычислено 33,51; $\nu \text{ см}^{-1}$ 1714, 1617, 1168, 1151; $\lambda_{\text{макс.}}$ 260 μ ($\epsilon=9731$).

Найдено %: C 66,54; H 7,66

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$. Вычислено %: C 66,66; H 7,92.

Остаток 3 г.

Водный раствор органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сернокислым магнием; после отгонки эфира получено 1,7 г аминокетона (VIII, $R=R'=\text{CH}_3$), т. кип. $100^\circ/11 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 0,9819. M_{R_D} найдено 48,82; вычислено 48,77; $\nu \text{ см}^{-1}$ 1711, 1636, 3468—3349.

Найдено %: N 8,18

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено %: N 8,18.

Пикрат. т. пл. $177\text{--}178^\circ$.

Найдено %: N 13,98
 $C_{15}H_{20}O_{10}N_4$. Вычислено %: N 14,00.

Взаимодействие бисциклогексилдиациетиленового гликоля с диметиламином. 20 г гликоля (III, $R=R'$ =пентаметилен) [4] нагревались в ампуле с 200 мл водного раствора диметиламина (35%) в течение 20 часов. После обычной обработки из нейтрального экстракта выделено: а. 5 г циклогексанона с т. кип. $42^\circ/15$ мм; n_D^{20} 1,4520.

Семикарбазон, т. пл. 168° [5].

б. 9 г дигидрофуранона (XII, $R=R'$ =пентаметилен), т. кип. $84^\circ/2$ мм; т. пл. 65° ; ν см $^{-1}$ 1716, 1616, 1175, 1132, 1065.

Найдено %: C 72,13; H 8,32
 $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 72,28; H 8,43.

Остаток 2 г.

Из экстракта органических оснований выделено около 1 г аминокетона (VIII, $R=R'$ =пентаметилен), т. кип. $120^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,0274. MR_D найдено 60,63; вычислено 60,54.

Найдено %: N 6,73
 $C_{12}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 6,63.

Взаимодействие тетраметилгексадииндиола с диэтиламином. Смесь 12 г гликоля (III, $R=R'=CH_3$) и 70 мл 25%-ного водного раствора диэтиламина нагревалась в закрытой ампуле в течение 10 часов; далее обрабатывалась аналогично вышеописанному. Из нейтральных продуктов выделено 1,2 г дигидрофуранона (XII, $R=R'=CH_3$), т. кип. $59-61^\circ/13$ мм; n_D^{20} 1,4610. Из основных продуктов выделено 4,1 г метилдиэтиламинovinилкетона, т. кип. $121-122^\circ/6$ мм; n_D^{20} 1,5338.

Пикрат, т. пл. 116° , что совпадает с литературными данными [2].

Взаимодействие бисциклогексилдиациетиленового гликоля с диэтиламином. Смесь 10 г гликоля (III, $R=R'$ =пентаметилен) и 100 мл 25%-ного водного раствора диэтиламина нагревалась в закрытой ампуле в течение 15 часов при 120° . После обработки выделено 2,3 г циклогексанона, т. кип. $42^\circ/15$ мм; n_D^{20} 1,4522, 2 г дигидрофуранона (XII, $R=R'$ =пентаметилен), т. кип. $90^\circ/5$ мм; т. пл. $64-65^\circ$ и 1,4 г метилэтиламинovinилкетона, т. кип. $113-114^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5340.

Пикрат, т. пл. 116° , что совпадает с литературными данными [2].

Гидратация диметилацетиленилкарбинола. К смеси 5 г карбинола (XIII) [6] и 30 мл 90%-ного метанола добавлено 1,2 г сернистой ртути. Смесь нагревалась при перемешивании и 40° в течение 10 часов. Основная часть метанола отогнана в слабом вакууме, остаток разбавлен водой, высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Выделено 2,6 г дигидрофуранона (XII, $R=R'=CH_3$), т. кип. $54-55^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4610, ν см $^{-1}$ 1708, 1610, 1156, 1134; $\lambda_{\text{макс.}}$ 261 ($\epsilon = 9730$).

Гидратация диметилацетилэтинилкарбинола. Из 2 г карбинола (XIV) [7] в 15 мл 90%-ного метанола и 0,5 г сернокислой ртути при нагревании в течение 5 часов при 60° обычной обработкой получено 0,7 г дигидрофуранона (XII, $R=R'=CH_3$), т. кип. 61°/13 мм: n_D^{20} 1,4620.

Фураноны (XII) с 2,4-динитрофенилгидразоном кристаллических производных не дают.

В ы в о д ы

При взаимодействии водных растворов диметиламина с диацетиленовыми гликолями (III) основными продуктами реакции являются дигидрофураноны (XII). При взаимодействии с диэтиламином наряду с дигидрофураноном (XII) образуется метилдиэтиламинovinилкетон.

При гидратации диметилдиацетиленового спирта (XIII) и диметилацетилэтинилкарбинола (XIV) в водном растворе метанола в присутствии сернокислой ртути получают дигидрофураноны (XII).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 IV 1964

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян, ЖОрг.Х 1, 37 (1965).
2. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 297 (1963).
3. C. H. Eugster, K. Allner, R. E. Rosenkranz, Chimia 15, 516 (1961).
4. Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ 7, 227 (1937).
5. Словарь орг. соединений 1. ИЛ, Москва, 1949, 597.
6. Б. Гусев, В. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1962, 1062.
7. N. A. Milas, J. T. Nolan, J. Am. Chem. Soc. 80, 5826 (1958).