

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

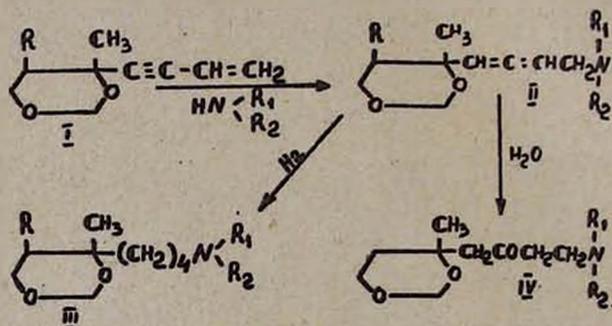
УДК 542.955+547.233+547.316.4

Присоединение аминов к винилацетиленовым
 1,3-диоксанам

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

Известно, что амины [1] и литийалкиламины [2] присоединяются к различным винилацетиленовым системам в положении 1,4 с образованием алленовых аминов. Интересно было изучить реакцию аминов с винилацетиленовыми диоксанами (I).

Найдено, что при нагревании смеси аминов и винилацетиленовых 1,3-диоксанов в запаянной ампуле при 110—115° в течение 20 часов образуются алленовые амины (II).



$R = \text{Ar}, \text{CH}_3$; $R_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

R_1 и R_2 = пентаметилен

Полученные соединения (II), аналогично бисдиалкиламино-2,3-пентадиенам [3], в условиях эксперимента не изомеризуются в ацетиленовые амины.

В ИК-спектрах аминов (II) найдена характеристическая частота алленовой группировки при 1950—1955 cm^{-1} с сильной интенсивностью. Частоты, характерные для тройной связи, не обнаружены. При гидрировании аминов (II) в спиртовом растворе в присутствии платинового

катализатора (по Адамсу) получают насыщенные амино-1,3-диоксаны (III).

Гидратацией алленового амина (II, $R=H$, $R_1=R_2=CH_3$) в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути получен β -диалкиламинокетон (IV).

Экспериментальная часть

Присоединение аминов к винилацетиленовым диоксанам. Смесь 0,1 моля винилацетиленового 1,3-диоксана (I) [4] и 0,2—0,4 моля 25%-ного водного амина нагревалась в закрытой ампуле при 110—115° в течение 15—20 часов. Затем избыток амина удалялся в умеренном вакууме, остаток подкислялся соляной кислотой, а непрореагировавший диоксан экстрагировался эфиром. Водный раствор солей органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Константы полученных алленовых амино-1,3-диоксанов (II) приведены в таблице.

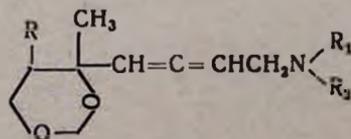
Гидрирование 6-метил-6-[4'-диметиламино-1',2'-бутадиенил]-1,3-диоксана. 2 г алленового амина (II, $R=H$, $R_1=R_2=CH_3$) гидрировалось в 10 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Получено 1,3 г (63,72%) 6-метил-6-[4'-диметиламинобутил]-1,3-диоксана (III, $R=H$, $R_1=R_2=CH_3$), т. кип. 90—92° при 2 мм; n_D^{20} 1,4586; d_4^{20} 0,9401; MR_D найдено 58,41; вычислено 58,03. Найдено %: N 7,11. $C_{11}H_{22}O_2N$. Вычислено %: N 6,96.

Гидрирование 5,6-диметил-6-[4'-диметиламино-1',2'-бутадиенил]-1,3-диоксана. 1,8 г амина (II, $R=R_1=R_2=CH_3$) гидрировалось аналогично вышеописанному. Получено 1,2 г (65,57%) 5,6-диметил-6-[4'-диметиламинобутил]-1,3-диоксана (III, $R=R_1=R_2=CH_3$), т. кип. 104—105° при 3 мм; n_D^{20} 1,4795; d_4^{20} 0,9683. MR_D найдено 61,84; вычислено 62,64. Найдено %: N 6,39. $C_{12}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 6,51.

Гидрирование 6-метил-6-[4'-пиперидинил-1',2'-бутадиенил]-1,3-диоксана. Аналогично описанному выше, из 1,2 г амина (II, $R=H$, $R_1=R_2$ =пентаметилен) получено 0,7 г 6-метил-6-[4'-пиперидинилбутил]-1,3-диоксана; т. кип. 105° при 2 мм; n_D^{20} 1,4791; d_4^{20} 0,9754; MR_D найдено 70,06; вычислено 69,77. Найдено %: N 6,3. $C_{14}H_{27}O_2N$. Вычислено %: N 5,81.

Гидратация 6-метил-6-[4'-диметиламино-1',2'-бутадиенил]-1,3-диоксана. Смесь 2,5 г аминодиоксана (II, $R=H$, $R_1=R_2=CH_3$), 15 мл 10%-ной серной кислоты и 0,5 г сернокислой ртути нагревалась при 65° в течение 10 часов. После обработки выделено 1,7 г 6-метил-6-[4'-диметиламино-2'-бутанонил]-1,3-диоксана (IV); т. кип. 105—108° при 2 мм; n_D^{20} 1,4812; d_4^{20} 1,0451; MR_D найдено 58,56; вычислено 58,03. Найдено %: N 7,19. $C_{11}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 6,51.

Таблица



R	R ₁	R ₂	Количество исходных веществ		Выход, %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ, N %	
			винилацетиленовый 1,3-диоксан, %	амин, мл 25% раствора						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	CH ₃	15,2	60	34,5	95—98/2	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ N	1,4798	0,9673	57,85	57,09	6,85	7,10
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	15,2	70	20,1	111—112/4	C ₁₃ H ₂₃ O ₂ N	1,4872	0,9705	66,70	66,32	7,07	6,22
H	пентаметилен		7,6	50	21,8	130—133/2	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ N	1,4972	1,0087	68,82	68,74	6,22	5,90
H	H	CH ₃	7,6	40	34,9	73—75/2	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N	1,4840	0,9792	53,48	52,13	7,42	7,65
CH ₃	CH ₃	CH ₃	7,5	50	53,2	110—111/3	C ₁₃ H ₂₁ O ₂ N	1,4802	0,9639	62,22	61,70	7,30	6,63
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6,5	40	22,5	118—120/3	C ₁₄ H ₂₅ O ₂ N	1,4813	0,9632	70,65	70,94	5,60	5,85
CH ₃	H	CH ₃	8,0	50	31,9	112—115/10	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ N	1,4880	0,9748	58,21	56,75	7,73	7,10

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 9, 107 (1956); 10, 347 (1957); 12, 37 (1959); 13, 133 (1960); V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1957).
2. А. А. Петров, В. А. Корнер, ДАН СССР, 126, 1278 (1959); ЖОХ, 30, 918 (1960).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 407 (1964).
4. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 672 (1964), С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ, 33, 3795 (1963).