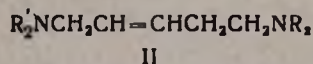


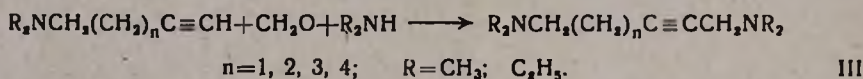
Исследования в области аминов и аммониевых соединений

А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян и Г. Т. Бабаян

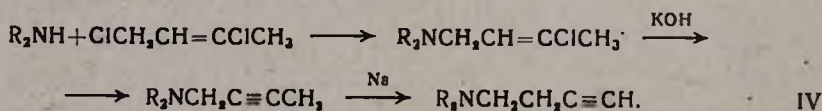
В ходе работ по расщеплению четвертичных аммониевых соединений нам понадобились 1,5-диамины общей формулы I и II, содержащие кратную связь в положении-2,3 общей группы.



Синтез ацетиленовых диаминов проведен по реакции Манниха [3].



1-Диалкиламинобутины-3, необходимые для получения интересовавших нас 1,5-диаминов (I), получены по схеме [4—6]:



Основными недостатками этого способа являются продолжительность реакции изомеризации и низкие выходы при $R=C_2H_5$ и высших алкильных группах. Нам удалось в значительной степени устранить эти недостатки, заменив растворитель — эфир — на диоксан и проводя реакцию при температуре 80—90°.

Восстановление ацетиленовых 1,5-диаминов (I) до этиленовых 1,5-диаминов (II) проводилось двумя путями [7]. Каталитическим гидрированием в присутствии палладия были получены 1,5-диалкиламинопентены-2 *цис* строения. Восстановлением с помощью натрия в

жидком аммиаке получены соответствующие 1,5-диалкиламинопентены-2 *транс* строения. Амины, описываемые впервые, приведены в таблице. Строение *цис*- и *транс*-изомеров 1,5-диалкиламинопентенов-2 подтверждается данными ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния. В спектре комбинационного рассеяния для валентных колебаний $C=C$ связей *цис*- и *транс*-изомеров получены частоты 1655 см^{-1} и 1666 см^{-1} , а в ИК-спектрах 1657 см^{-1} и 1673 см^{-1} соответственно. Первая частота характеризуется средней интенсивностью, вторая — слабой, что полностью совпадает с литературными данными [8]. У *транс* формы наряду с поглощением в области 1673 см^{-1} обнаружена также слабая полоса поглощения при 1650 см^{-1} , свидетельствующая о наличии примеси *цис* формы. Действительно, полученные спектральные данные подтверждают тот факт [7], что во время каталитического гидрирования получается *цис* форма, а при восстановлении в жидком аммиаке наряду с *транс* формой частично образуется также вещество *цис* строения.

Согласно предварительным данным, полученные диамины действительно обладают гипотензивным действием.

Экспериментальная часть

Получение N-(3-хлорбутен-2-ил)пиперидина. Смесь 125 г (1 моль) свежеперегнанного 1,3-дихлорбутена-2, 92 г (1 моль) пиперидина и 77 г (1 моль) 30% водного раствора едкого натра интенсивно перемешивалась в течение 4 часов при постоянном охлаждении водой. На следующий день верхний слой отделен, прибавлен к эфирному экстракту водного слоя, высушен над сульфатом магния и перегнан. Получено 134 г (77%) N-(3-хлорбутен-2-ил)пиперидина. Т. кип. 80—81 при 4 мм; n_D^{20} 1,4870, d_4^{20} 0,9912. M_{RD} найдено 50,20; вычислено 49,91. Найдено %: C 62,18; H 9,63; N 8,06. $C_8H_{16}NCl$. Вычислено %: C 62,25; H 9,62; N 8,07. Т. пл. пикрата (из спирта) 135—136°.

N-(Бутин-2-ил)пиперидин. 120 г (0,88 моля) N-(3-хлорбутен-2-ил)пиперидина, 100 мл диэтиленгликоля и 84 г (1,5 моля) едкого кали кипятилась с обратным холодильником в течение 8 часов. Выпавший осадок хлористого калия отфильтрован, фильтрат высушен сульфатом магния и после удаления эфира перегнан в вакууме. Получено 60 г (63%) N-(бутин-2-ил)пиперидина, т. кип. 84—85° при 8 мм; n_D^{20} 1,4805, d_4^{20} 0,89613. M_{RD} найдено 43,50; вычислено 43,47. Найдено %: C 79,19; 79,31; H 11,29; 11,31. N 10,48; 10,62. $C_8H_{13}N$. Вычислено %: C 78,82; H 10,95; N 10,23. Т. пл. пикрата (из спирта) 133—134°. Найдено %: N 15,33. $C_{15}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: N 15,30.

N-(Бутин-3-ил)пиперидин. В 50 мл абсолютного диоксана при постоянном перемешивании внесено 3 г (0,13 моля) натрия и 27,4 г (0,2 моля) N-(бутин-2-ил)пиперидина. Реакция проводилась при температуре 80—90° в течение 9 часов. Образовавшийся ацетиленид от-

Армянский химический журнал, XIX, 5—4

фильтрован через слой тщательно высушенного песка, промыт эфиром и в эфирной среде разложен водой. Эфирный слой высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 14 г (50%) N-(бутин-3-ил)пиперидина, т. кип. 71—72° при 10 мм, n_D^{20} 1,4748, d_4^{20} 0,8811. M_{R_D} найдено 43,76; вычислено 43,47. Найдено %: С 77,30, 77,30; Н 10,60, 10,90; N 10,35, 10,02. $C_8H_{13}N$. Вычислено %: С 78,82; Н 10,85, N 10,23; Т. пл. пикрата (из спирта) 125—126°. Найдено N 15,76. $C_{15}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: N 15,30.

Тем же путем получен 1-диэтиламино-бутин-3, что привело к повышению выхода и уменьшению продолжительности реакции.

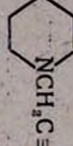
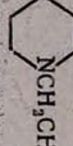
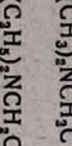
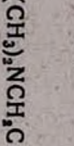
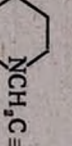
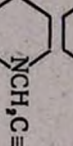
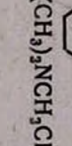
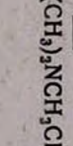
1-Диэтиламино-5-диметиламинопентин-2. Смесь 97 г (0,1 моль) диметилбутин-3-иламина, 80,3 г (1,1 моля) диэтиламина, 40 г параформа, 2 г ацетата меди и 250 мл диоксана в течение 45 часов нагревалась на кипящей водяной бане в герметично закрывающемся металлическом баллоне; затем смесь подкислена и многократно экстрагирована эфиром, остаток при охлаждении нейтрализован слабым раствором щелочи. К отделившемуся масляному слою прибавлен эфирный экстракт водного слоя, высушен сульфатом магния и после удаления эфира перегнан в вакууме. Получено 100 г (55%) 1-диэтиламино-5-диметиламино-пентина-2. Т. кип. 102—104° при 10 мм, n_D^{20} 1,4562, d_4^{20} 0,8502, M_{R_D} найдено 58,22, вычислено 58,87. Найдено %: С 72,90; Н 12,48; N 15,50. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 72,53; Н 12,10; N 15,37. Т. пл. пикрата (из спирта) 186—187°.

Этим же путем были получены 1-пиперидино-5-диметиламинопентин-2, 1-пиперидино-5-диэтиламинопентин-2, 1-диметиламино-5-диэтиламинопентин-2 и 1-диметиламино-5-пиперидинопентин-2.

цис-1-Диэтиламино-5-диметиламинопентен-2. В смесь 100 мл этилового спирта, 18,2 г (0,1 моля) 1-диэтиламино-5-диметиламинопентина-2, двух капель свежеперегнанного хинолина и 0,01 г 25% палладиевого асбеста пропущен водород при комнатной температуре. Подача прекращена после поглощения эквивалентного количества водорода. Реакционная смесь отфильтрована, фильтрат высушен сульфатом магния и после удаления спирта перегнан в вакууме. Получено 16,6 г (90%) *цис*-1-диэтиламино-5-диметиламинопентена-2. Т. кип. 88—90° при 8 мм, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 0,8280. M_{R_D} найдено 59,95; вычислено 60,63. Найдено %: С 71,82; Н 13,03, N 14,96. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 71,74; Н 13,04; N 15,22. Т. пл. пикрата (из спирта) 139—140°.

Тем же способом получены 1-диметиламино-5-диэтиламинопентен-2, 1-диметиламино-5-пиперидинопентен-2, 1-пиперидино-5-диметиламинопентен-2, 1-пиперидино-5-диэтиламинопентен-2. Данные помещены в таблице 1.

транс-1-Диэтиламино-5-диметиламинопентен-2. В 150 мл жидкого аммиака было внесено 4 г (0,174 г-атома) натрия и 18,2 г

А м п н ы	1	2	3	4	5	6	Данные анализа						Т. пл. и инфракта в °C
							C		H		N		
							найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
Выход в %							7	8	9	10	11	12	13
 $NCH_2CH=CClCH_2$	77		80—81 (4)	1,4870	0,9912	$C_8H_{10}NCl$	62,18	62,25	9,63	9,22	8,06	8,07	136
 $NCH_2C \equiv CCH_2$	63		84—85 (8)	1,4805	0,8961	$C_8H_{10}N$	79,19	78,82	11,29	10,95	10,48	10,23	134
 $NCH_2CH_2C \equiv CH$	50		71—72 (10)	1,4748	0,8811	$C_8H_{10}N$	78,30	78,82	10,90	10,95	10,35	10,43	126
 $(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	35		112—113 (9)	1,4589	0,8510	$C_{11}H_{12}N_2$	72,00	72,53	12,20	12,10	15,20	15,37	151—152
 $(C_2H_5)_2NCH_2C \equiv CCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	55		102—104 (10)	1,4562	0,8502	$C_{11}H_{12}N_2$	72,90	72,53	12,48	12,10	15,50	15,37	186—187
 $(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH_2CH_2N$	35		114—115 (4—5)	1,4875	0,9090	$C_{12}H_{12}N_2$	74,18	74,23	11,30	11,34	14,21	14,43	156
 $NCH_2C \equiv CCH_2CH_2N(CH_3)_2$	35		118—120 (4)	1,4855	0,9060	$C_{12}H_{12}N_2$	74,22	74,23	10,73	11,34	14,10	14,43	183
 $NCH_2C \equiv CCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	35		128—129 (4)	1,4820	0,8957	$C_{14}H_{18}N_2$	75,62	75,68	11,50	11,71	12,56	12,61	163
 $(CH_3)_2NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (<i>quc</i>)	90		101—104 (9)	1,4490	0,8280	$C_{11}H_{12}N_2$	71,60	71,74	12,98	13,04	14,98	15,22	120—121

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$(C_2H_5)_2NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (цис)	90	88—89 (7)	1,4520	0,8280	$C_{11}H_{24}N_2$	71,82	71,74	13,03	13,04	14,96	15,22	140
$(C_2H_5)_2NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (транс)	95	90—91 (8)	1,4510	0,8179	$C_{11}H_{24}N_2$	71,18	71,74	13,38	13,04	15,21	15,22	159
$(CH_3)_2NCH_2CH=CHCH_2CH_2N$  (цис)	95	99—100 (6)	1,4750	0,8785	$C_{12}H_{24}N_2$	74,03	73,47	12,15	12,24	14,43	14,28	133—134
 $NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (цис)	98	120—121 (10,5)	1,4738	0,8736	$C_{12}H_{24}N_2$	72,80	73,47	12,50	12,24	14,23	14,28	131
 $NCH_2CH=CHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (цис)	91	120—122 (6)	1,4743	0,8723	$C_{14}H_{28}N_2$	74,70	75,00	12,42	12,50	12,50	12,50	132

(0,1 моля) 1-диэтиламино-5-диметиламинопентина-2. Смесь при комнатной температуре перемешивалась в течение двух часов, после чего в реакционную смесь добавляли нитрат аммония до исчезновения синей окраски. После прибавления концентрированного водного раствора аммиака реакционную смесь многократно экстрагировали эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 17,5 г (95%) *транс*-1-диэтиламино-5-диметиламинопентена-2; т. кип. 90—91° при 8 мм, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 0,8179; M_{RD} найдено 60,55, вычислено 60,63. Найдено %: С 71,18; Н 13,38; N 15,21. $C_{11}H_{24}N_2$. Вычислено %: С 71,74; Н 13,04; N 15,22. Т. пл. пикрата 159°.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 13 II 1965

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԳԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVIII. 2,3-Դիրքում չմագնցած կապ պարունակող 1,5-դիամինների սինթեզ

Ս. Թ. Բաբայան, Կ. Մ. Թահմազյան, Է. Ս. Սեմեյան և Գ. Թ. Բաբայան

Ա մ փ ո փ ու մ

Չորրորդային ամոնիումային աղերի ճեղքման օրինաչափությունների ուսումնասիրմանը նվիրված աշխատանքի ընթացքում հարկ եղավ սինթեզել մի շարք I և II ընդհանուր կառուցվածքով դիամիններ: Այդ դիամինների սինթեզը հետաքրքրություն էր ներկայացնում նաև այն տեսակետից, որ նրանց համասմանները հալոնի են որպես ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութեր:

Գրական տվյալների համաձայն, նման կառուցվածքով երկամինների սինթեզն հիմնականում իրագործվում է երկու տարբեր ուղիներով: Անհրաժեշտ դիակիրություն-3-իլ-ամինների սինթեզն իրագործել ենք մեր լաբորատորիայում մշակված եղանակով (IV), կատարելագործելով իզոմերացման ստադիան:

Առաջին անգամ նկարագրվող ամինների վերաբերյալ փորձնական տվյալները զետեղված են աղյուսակում:

Ստացված նախնական տվյալների համաձայն, սինթեզված նյութերն ունեն հիպոտենսիվ հատկություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. H. Blal, F. Diplerro, J. Am. Chem. Soc., 80, 4609 (1958).
2. J. Jacob, I. Marszak, S. Cruik, C. r., 239, 1561 (1954).
3. R. Epsztein, M. Olumiski, I. Marszak, Bull. soc. chim. France, 1953, 952.
4. A. T. Бабаян, Н. Г. Вартамян, ЖОХ, 26, 2789 (1956).
5. A. T. Бабаян, А. Г. Терзян, ДАН АрмССР, 9, № 3, 105 (1948).
6. A. T. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Вартамян, ДАН АрмССР, 19, 83 (1954).
7. J. H. Blal, F. Diplerro, J. Am. Chem. Soc., 80, 4616, (1958).
8. R. Hellman, G. Gaudemaris, P. Arnaud, Bull. soc. chim. France, 1957, 112.