

СИНТЕЗ ДИАЛКИЛАЦЕТАЛЕЙ N,N-ДИАЛКИЛАМИНОАЦЕТАЛЬДЕГИДОВ

Л. З. КАЗАРЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и Ц. Х. ВАРДАНЯН

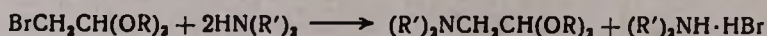
Синтезирован ряд диацеталей N,N-диалкиламиноацетальдегидов.

Ранее одним из нас совместно с Запросян показано [1], что при взаимодействии поливинилацетата с ацетальными алифатических альдегидов в присутствии кислых катализаторов имеет место реакция перацеталирования и перэтерификации, в результате чего получаются с хорошими выходами поливинилацетали.

В развитии этих работ было показано, что аналогичная реакция имеет место при взаимодействии поливинилацетата с ацетальными алифатических аминокальдегидов. В результате получаются поливиниламиноацетали, которые, согласно литературным данным, в виде добавки к поливиниловому спирту, применяются в производстве волокон со свойствами натуральной шерсти [2].

Для изучения кинетики этой реакции понадобилось синтезировать ряд не описанных в литературе диалкилацеталей N,N-диалкиламиноацетальдегидов. Синтез этих аминокеталей представляет интерес и с точки зрения их физиологической активности. Известно, что аналоги этих аминокеталей обладают антигельментическими свойствами [3] и являются промежуточными продуктами ряда запатентованных препаратов [4].

Синтез диалкилацеталей аминокальдегидов осуществлен взаимодействием соответствующих аминов с диалкилацетальными бромацетальдегида.

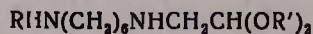


Аминокетали, описываемые впервые, приведены в таблицах 1 и 2. Строение их подтверждено данными ИК спектрального анализа. Во всех случаях в спектрах получено интенсивное поглощение в области $1030-1170 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о наличии характерных ацетальных—СОС-групп [5].

Экспериментальная часть

Синтез диалкилацеталей бромацетальдегида осуществлен по прописи [6] с той лишь разницей, что в качестве растворителя взамен хлороформа взят соответствующий спирт. Выходы составили 50—60%.

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекуляр- ная формула	M_{RD}		Данные элементарного анализа, %						Т. пл., °C	
							найденно	вычислено	C		H		N		оксалата	пикрата
									найденно	вычис- лено	найденно	вычис- лено	найденно	вычис- лено		
H	CH ₃	50	125—127/5,5	1,4568	0,9544	C ₁₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	58,19	58,69	58,72	58,82	11,81	11,77	13,78	13,73	179—180	179—189
CH ₂ CH(OCCH ₃) ₂	CH ₃	4	175—185/4	1,4595	0,9935	C ₁₄ H ₃₂ O ₄ N ₂	80,43	80,63	57,91	57,53	11,09	10,96	9,58	9,59	240—245	152—154
H	C ₂ H ₅	52	130—135/1,5	1,4523	0,9350	C ₁₂ H ₂₈ O ₂ N ₂	66,97	66,78	62,44	62,07	12,27	12,07	11,92	12,08	161—162	—
H	C ₃ H ₇	64	160—162/4	1,4528	0,9167	C ₁₄ H ₃₂ O ₂ N ₂	76,63	77,16	64,25	64,62	12,43	12,31	10,85	10,77	177—178	—
CH ₂ CH(OC ₃ H ₇) ₂	C ₃ H ₇	5	235—237/6	1,4523	0,9280	C ₂₂ H ₄₈ O ₄ N ₂	117,52	118,35	65,62	63,34	11,81	11,88	6,95	6,93	173—174	—
H	C ₄ H ₉	43	168—169/1,5	1,4540	0,9040	C ₁₆ H ₃₆ O ₂ N ₂	86,34	86,40	66,41	66,67	12,55	12,50	10,07	9,72	156—157	—
CH ₂ CH(OC ₄ H ₉) ₂	C ₄ H ₉	7	240—242/1,0	1,4538	0,9156	C ₂₆ H ₅₆ O ₄ N ₂	135,98	135,04	67,90	67,83	11,94	12,17	6,30	6,35	170—172	—

Аминоацетамиды	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекуляр- ная формула
 NCH ₂ CH(OCH ₃) ₂	63	62—63/2,5	1,4543	1,0421	C ₈ H ₁₇ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	61	57—58/5	1,4445	0,9698	C ₈ H ₁₇ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	63	64—65/4	1,4531	0,9650	C ₈ H ₁₈ O ₂ N
 (CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂) ₂ NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂ (HOCH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	33 43	86—87/2,5 155—156/6	1,4294 1,4671	0,8661 1,0971	C ₁₂ H ₂₇ O ₂ N C ₈ H ₁₈ O ₄ N
 NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	79	78—79/12	1,4468	0,9855	C ₁₀ H ₂₁ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	56	68—70/4	1,4493	0,9441	C ₁₀ H ₂₁ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	68	78—80/3	1,4491	0,9309	C ₁₁ H ₂₃ O ₂ N
 (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	64	49—50/2	1,4221	0,8642	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	75	126/10	1,4506	0,9692	C ₁₂ H ₂₅ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	63	92—92,5/5	1,4460	0,9161	C ₁₂ H ₂₅ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	68	82—84/1	1,4509	0,9157	C ₁₂ H ₂₇ O ₂ N
 (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH(OC ₄ H ₉) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH(OC ₄ H ₉) ₂	62 20	81—83/1,5 105—106/4	1,4278 1,4325	0,8673 0,8624	C ₁₂ H ₂₇ O ₂ N C ₁₄ H ₃₁ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₄ H ₉) ₂	69	123—124/2	1,4511	0,9510	C ₁₄ H ₂₉ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₄ H ₉) ₂	72	113—114/2	1,4511	0,9077	C ₁₅ H ₃₁ O ₂ N
 NCH ₂ CH(OC ₄ H ₉) ₂	53	105/2	1,4484	0,9095	C ₁₄ H ₂₉ O ₂ N

Таблица 2

MR _D		Данные элементарного анализа, %						Т. пл., °C	
найде- но	вычис- лено	C		H		N		пикрата	оксала- та
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
45,51	45,81	55,13	54,86	9,42	9,71	7,95	8,00	113—114	138—139
43,60	44,17	60,35	60,38	11,02	10,69	8,83	8,81	104—105	98—100
48,44	48,79	61,97	62,43	10,72	10,98	8,02	8,09	91—92	109—110
72,98	74,08	68,91	68,57	13,16	13,65	6,24	5,71	64—65	—
48,82	49,42	49,41	49,74	9,79	9,84	7,58	7,25	123—124	—
54,61	55,05	59,35	59,11	10,23	10,34	6,94	6,90	—	134—135
53,16	53,41	64,42	64,17	11,27	11,23	7,32	7,49	—	101—103
57,92	58,02	65,58	65,59	11,47	11,44	6,67	6,97	59—60	115—116
55,57	55,61	63,25	63,49	11,85	12,17	7,14	7,41	—	117—118
64,13	64,28	62,15	62,34	10,93	10,82	5,93	6,06	—	116—117
62,59	62,64	66,82	66,98	11,94	11,63	5,93	6,61	—	113—114
67,32	67,38	68,34	68,12	11,83	11,79	6,06	6,12	—	112—113
64,35	64,84	66,43	66,36	12,45	12,43	6,37	6,45	—	106—107
73,77	74,08	68,58	68,57	12,70	12,65	5,72	5,71	—	77—78
73,35	73,52	64,62	64,87	11,39	11,24	5,44	5,41	—	139—140
76,23	76,30	70,09	70,04	11,70	12,06	5,48	5,45	—	137—138
71,59	71,88	68,86	69,14	12,03	11,93	5,84	5,76	—	140—141

Диметилацеталь гексаметилендиаминацетальдегида. Смесь 11,6 г (0,1 моля) гексаметилендиамина, 30 мл метанола и 16,9 г (0,1 моля) диметилацетата бромацетальдегида перемешивалась при 50—60° в течение 18 часов. После перегонки метанола остаток многократно экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт подкислен соляной кислотой и вновь экстрагирован эфиром. Остаток при охлаждении нейтрализован слабым раствором щелочи. К отделившемуся масляному слою прибавлен эфирный экстракт водного слоя. После сушки и удаления эфира, получено 10,2 г (50%) диметилацетата гексаметилендиаминацетальдегида с т. кип. 125—127°/2,5 мм; d_4^{20} 0,9544, n_D^{20} 1,4568; M_{RD} 58,19, вычислено 58,69. Найдено %: С 58,72; Н 11,81; N 13,78. $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: С 58,81; Н 11,77; N 13,73. Оксалат, т. пл. 179—180°. ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной (1030—1180 cm^{-1}) и первичной и вторичной аминных (3320—3380 cm^{-1}) групп. Получено также 0,0033 моля (4%) бис-диметилацетата гексаметилендиаминацетальдегида с т. кип. 175—185°/4 мм, d_4^{20} 0,9934; n_D^{20} 1,4595; M_{RD} 80,43; вычислено 80,63. Найдено %: С 57,45; Н 11,05; N 9,58. $C_{14}H_{22}O_4N_2$. Вычислено %: С 57,53; Н 10,96; N 9,59. Оксалат, т. пл. 240—245° (из спирта). Пикрат, т. пл. 152—153°, (из спирта). ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной (1040—1160 cm^{-1}) и вторичной аминной (3320 cm^{-1}) групп.

Описанным способом были получены: диэтил-, бис-диэтил-, дипропил-, бис-дипропил-, бутил- и бис-дибутилацетаты гексаметилендиаминацетальдегида.

Данные приведены в таблице 1.

Синтез диметилацетата морфолинацетальдегида. Смесь 22 г (0,3 моля) морфолина и 25,5 г (0,15 моля) свежеперегнанного диметилацетата бромацетальдегида перемешивалась при 65—70° в течение 6 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 17 г (63%) диметилацетата морфолинацетальдегида. Т. кип. 73—74°/2 мм, d_4^{20} 1,0421; n_D^{20} 1,4545; M_{RD} 45,51; вычислено 45,81. Найдено %: С 55,13; Н 9,42; N 7,95. $C_8H_{17}O_3N$. Вычислено %: С 54,86; Н 9,71; N 8,00. ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной группы (1030—1170 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 113—114°, оксалат, т. пл. 138—139°. Описанным путем были синтезированы и другие диалкилацетаты, данные о которых приведены в таблице 2.

**N,N-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ԴԻԱԼԿԻԼԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ
Ս Ի Ն Թ Ե Ձ**

Լ. Զ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ծ. Խ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջներում ցույց էինք տվել, որ պոլիվինիլացետատը կատալիտիկ քանակներով թթվի կամ դիմեթիլսուլֆատի ներկայությամբ ալիֆատիկ ալդեհիդների և ամինաալդեհիդների ացետալների հետ փոխազդելիս ենթարկվում է վերաացետալացման և վերաէսթերացման, որի հետևանքով բարձր ելքերով ստացվում են պոլիվինիլացետալներ և պոլիվինիլամինաացետալներ:

Մեզ հետաքրքրեց վերոհիշյալ ռեակցիայի կինետիկան: Սույն աշխատանքը նվիրված է այդ ուսումնասիրությունների համար ելանյութ հանդիսացող ամինաացետալների սինթեզին:

Սինթեզել ենք 24 նոր ամինաացետալներ: Վերջիններս կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել իբրև ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութեր, քանի որ նրանց համանմանները, համաձայն գրականական տվյալների, որդասպան նյութեր են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Э. Казарян, Т. О. Запросян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 37 (1960).
2. М. Matsumoto, Е. Taetsu, J. Pol. Sci., 23, 617 (1957).
3. А. R. Surrey, Пат. США, 307163 [С. А., 59, 513d (1963)].
4. М. Salncitvler, Пат. США, 2929844 [С. А., 54, 5429d (1960)].
5. K. Fujiki, Meiji Daigaku, Nogakubu Kenkyu Hokoku NO/5 67 [С. А., 61, 3820C, (1963)].
6. P. Bedoukian, J. Am. Chem. Soc., 61, 651 (1944).