

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.941/942+547.447.5

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКЕТОНОВ

III. О ВОССТАНОВЛЕНИИ АМИНОКЕТОНОВ

О. Л. МНДЖОЯН и Г. А. ГЕВОРКЯН

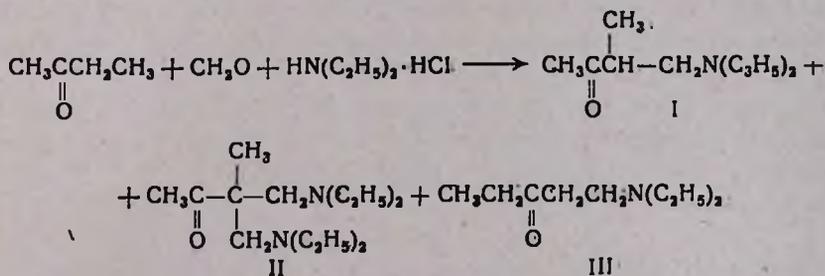
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 17 I 1969

По имеющимся литературным данным, для восстановления аминокетонов различного строения используются различные методы. Настоящее исследование проведено с целью сравнительного изучения некоторых методов восстановления аминокетонов. Восстановлению был подвергнут 4-диэтиламино-3-метилбутанон-2, полученный по реакции Манниха. Восстановление было проведено изопропилатом алюминия и каталитически в присутствии никеля Ренея и никеля на окиси хрома.

Для проверки чистоты аминокетона после повторной перегонки в вакууме с высоким дефлегматором (т. кип. 78—81°/16—18 мм) вещество подвергалось хроматографированию в тонком слое окиси алюминия II степени активности с применением эфира, бензола или хлороформа и проявлением йодом. Во всех случаях четко выражены два пятна; при применении хлороформа $R_f = 0,18$ и $R_f = 0,12$. Очистка через гидрохлорид, оксалат, цитрат не изменила результатов хроматографирования.

Можно было полагать, что во время реакции получается также дизамещенное производное (II) или изомерный аминокетон (III).



Высококипящая фракция II при перегонке была отделена от основного продукта. Наличие же второй точки можно объяснить присутствием изомерного соединения (III).

Каталитическое восстановление аминокетона проводилось в качающемся автоклаве (для каждого катализатора по 5—6 опытов). В результате были найдены оптимальные условия реакции, которые сведены в таблицу.

Менялись: температура, время проведения реакции, а также соотношение аминокетона и изопропилата алюминия (1:1, 0,5:1); разложение комплекса проводилось соляной, серной кислотами и гидроксидом натрия.

Таблица

Метод восстановления	Давление, атм.	Температура, °С	Продолжит. восстановления, часы	Выходы, %	Т. кип. продукта реакции, °С/мм
Никель на окиси хрома	60—100	30—40	6—18	24,7—30	78—79/12—13
Никель Ренея	60—100	30—40	6—18	59—61	79—80/12—13
Изопропилат алюминия	—	18—25	48—72	50,4	69—70/16
	—	0—30	48—72	50,4	70—75/16
	—	20—25	48—72	60—65*	70—75/16

* Обработка комплекса щелочью.

Изменение соотношений компонентов смеси, а также температуры реакции в пределах 0—30° существенно не влияют на выход аминок спирта. Как в случае восстановления изопропилатом алюминия, так и при каталитическом восстановлении на хроматограммах были обнаружены три пятна: $R_f = 0,11$; $R_f = 0,10$; $R_f = 0,04$.

Такая же картина наблюдается и у аминок спиртов, полученных восстановлением аминокетона амальгамой натрия. Несомненно, одно пятно представляет собой 1-диэтиламинопентанол-3. Наличие двух остальных пятен можно объяснить двойко: присутствием невосстановленного аминокетона с $R_f = 0,12$ или образованием эритрои трио форм α, β -диметил- γ -диэтиламинопропанола. Для выяснения этого обстоятельства исследования продолжаются.

Полученные аминок спирты подвергались бензоилированию с помощью хлористого бензоила. Полученная при этом смесь аминокэфиров бензойной кислоты при хроматографировании проявляется двумя пятнами с $R_f = 0,39$ и $R_f = 5,53$.

Данные хроматографирования аминокетона и аминокэфира подтверждают наличие смеси двух веществ, вследствие течения реакции Манниха за счет метильной и метиленовой групп.