

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян

Синтез β-диалкиламинобутанонов

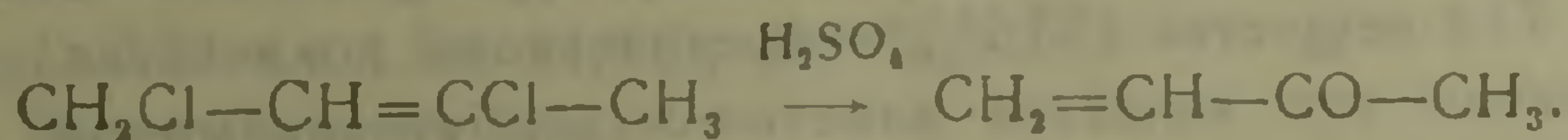
(Представлено Г. Х. Бунятяном 23 IV 1948)

Общим способом получения β-аминокетонов является синтез Манниха<sup>(1)</sup>, заключающийся во взаимодействии хлоргидратов аминов с формальдегидом и кетонами.

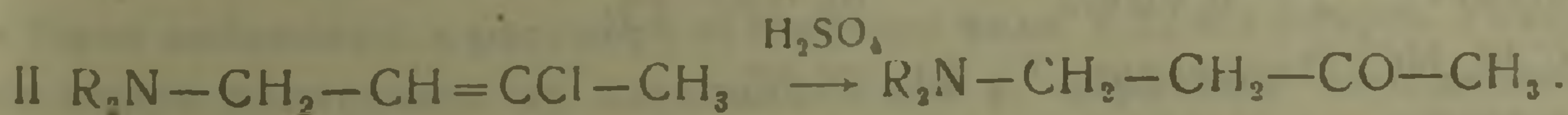
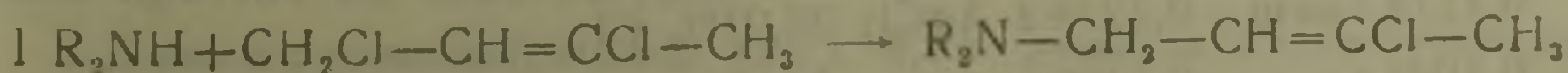
Настоящая статья посвящена синтезу β-диалкиламинобутанонов, с использованием в качестве исходного вещества 1,3-дихлорбутена-2.

Одной из нас совместно с А. А. Григорян было ранее показано<sup>(2)</sup>, что 1,3-дихлорбутен-2, подобно прочим галоидным алкилам, легко взаимодействует с аммиаком и аминами, образуя соответствующие амины.

Г. Т. Татевосяном и его сотрудниками<sup>(3)</sup> было установлено, что производные 1,3-дихлорбутена-2, сохранившие атом хлора при угле-роде с двойной связью, легко подвергаются сернокислотному гидро-лизу, образуя соответствующие карбонильные соединения. Сернокис-лотный гидролиз самого 1,3-дихлорбутена-2, впервые был осуществлен Клебанским и Чевычаловой<sup>(4)</sup>. В результате гидролиза образуется, однако, не β-хлорбутанон, а продукт его дегидрохлорирования — метил-винилкетон.



Следовало ожидать, что благодаря вышеуказанным свойствам, 1,3-дихлорбутен-2 явится удобным исходным веществом для синтеза β-диалкиламинобутанонов по следующей схеме:



Как видно из экспериментальной части, взаимодействием 1,3-ди-хлорбутена-2 с диметил- и диэтиламинами с хорошими выходами по-лучены соответствующие диалкил-(3-хлорбутенил)-амины.



Строение диалкил-(3-хлорбутенил)-аминов, вытекающее из способа их получения, было подтверждено их сернокислотным гидролизом; при этом из диметил-(3-хлорбутенил)-амина был получен 1-диметиламинобутанон-3, синтезированный Маннихом<sup>(1)</sup> взаимодействием хлористоводородного диметиламина с формальдегидом и ацетоном, а из диэтил-(3-хлорбутенил)-амина—1-диэтиламинобутанон-3, полученный Мак-Куиллином и Робинзоном<sup>(2)</sup> по способу Манниха.

Представлялось интересным отщеплением хлористого водорода от диалкил-(3-хлорбутенил)-аминов перейти к соответствующим представителям мало изученного ряда аминов с ацетиловой связью.

Первые представители этого ряда были получены Паалем и Германом продолжительным кипячением 3, γ-дибромалкиламинов с этилатом натрия.

Строение 1-диметиламинобутина-2 и 1-диэтиламинобутина-2, полученных с хорошими выходами отщеплением хлористого водорода от соответствующих диалкил-(3-хлорбутенил)-аминов с помощью едкого кали, мы не считаем окончательно установленным и работа в этом направлении будет продолжаться.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ. Диметил-3-хлорбутениламин (1). В смесь, состоящую из 125 г свежеперегнанного 1,3-дихлорбутена 2 (т. к. 124—124,5°) и 15 мл воды, при охлаждении было введено 59 г диметиламина. Время от времени реакционная смесь перемешивалась. Вскоре осели кристаллы диметиламинхлоргидрата. Образовалось два слоя: нижний—водный слой с осадком хлоргидрата и верхний—маслянистый.

Через несколько дней водный слой был отделен и несколько раз промыт эфиром. Эфирная вытяжка была добавлена к маслянистому слою, высушена над безводным поташем и перегнана:

120-133°—11,8 г

133-138°—68 г

остаток —3,2 г

После двукратной перегонки этих фракций был собран при 135—137° 71 г вещества (53,1% теоретического количества).

Вещество это является диметил-3-хлорбутениламином, что подтверждается нижеследующим:

$d_4^{16}$  0,9448,  $n_D^{16}$  1,4532; Найдено:  $M_{RD}$  33,193;

$C_6H_{11}NCl$  — Вычислено:  $M_{RD}$  38,248;

0,1178 г вещ.: 0,1234 г AgCl; 26,01% Cl;

0,1044 г „ 0,1106 г „ 26,22% Cl;

$C_6H_{11}NCl$ . Вычислено: % Cl 26,55.

0,03934 г вещ.: 2,98 мл 0,1н.  $H_2SO_4$ ; M 131,7

$C_6H_{11}NCl$ . Вычислено: M 133,5.

Хлоргидрат плавится при 143°.



Пикрат, перекристаллизованный из воды, плавится при 119—120°.

Водный слой после промывки эфиром нагревался с едким кали на водяной бане в течение нескольких часов. При этом на стенках обратного холодильника образовалась белая, блестящая, напоминающая хорошую бумагу пленка в количестве 0,6 г, пока нами ближе не изученная. Из водного слоя эфиром извлечено 7,5 г вещества, кипящего при 112—115° и 3 г — кипящего при 135—137° (диметил 3-хлорбутениламин).

Вещество, кипящее при 112—115° (повидимому диметиламинобутин), обладает следующими свойствами:

$d_4^{20}$  0,79536;  $n_D^{20}$  1,4333. Найдено:  $MR_D$  31,96

$C_6H_{11}N$   $\equiv$ . Вычислено:  $MR_D$  31,846.

0,0396 г вещ.: 4,1 мл 1,0н.  $H_2SO_4$ . Найдено:  $M$  96,3.

$C_6H_{11}N$ . Вычислено:  $M$  97.

Хлоргидрат плавится при 117°, нерастворим в эфире, растворим в спирте и горячем бензоле.

Пикрат (из воды) плавится при 112°.

*Омыление диметил-3-хлорбутениламина (II).* К 17 г диметил-3-хлорбутениламина постепенно добавлено 40 г концентрированной серной кислоты. Выделение хлористого водорода очень слабое. На следующий день реакционная смесь в течение нескольких часов нагревалась на водяной бане. Еще через день к реакционной смеси было добавлено 40 г поташа, растворенного в 40 мл воды, затем 30 г едкого кали.

Реакционная смесь была обработана эфиром. Эфирный раствор был высушен сернокислым натрием и отогнан.

После многократной перегонки получено 3,6 г (25% теоретического количества) вещества, кипящего при 144—146° и обладающего следующими свойствами:

$d_4^{15}$  0,87687;  $n_D^{15}$  1,4281;  $MR_D$  33,78;

$C_6H_{13}ON$ . Вычислено:  $MR_D$  33,858.

0,0442 вещ.: 3,81 мл 1,0н.  $H_2SO_4$   $M$  115,97.

$C_6H_{13}ON$ . Вычислено:  $M$  115.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 108°.

Смешанная проба с пикратом 1-диметиламинобутанона-3, приготовленного нами по реакции Манниха и имеющего т. пл. 108°, плавилась при той же температуре.

*1 Диметиламинобутин-2 (III).* 4,9 г диметил-3-хлорбутениламина было добавлено к раствору 4 г едкого кали в 12 мл спирта. Реакционная смесь кипятилась на масляной бане с обратным холодильником.

Осевшая соль была отфильтрована (2 г — 73% теоретического количества).

После отгонки спирта получены следующие фракции:

111—113° — 2,5 г 70% теоретического количества.

135° — 0,2 г — неизменившийся диметил-3-хлорбутениламин.



Часть амина перегналась со спиртом, откуда она была получена в виде хлоргидрата, после подкисления соляной кислотой и выпаривания. Свойства 1-диметиламинобутена-3 нами уже описаны при получении диметил-3-хлорбутениламина. Нужно добавить, что это вещество свободно можно перегонять над едким кали. В противоположность  $\alpha$ -ацетиленовым спиртам, оно не подвергается расщеплению.

*Диэтил-3-хлорбутениламин (IV).* К 62,5 г (0,5 мол) свежеперегнанного 1,3-дихлорбутена-2 (т. к. 124—126°), при постоянном охлаждении водой и перемешивании, постепенно прибавлено 73 г (1 мол) диэтиламина. Через двое суток реакционная смесь была отфильтрована. Осздок несколько раз промыт эфиром. Получено 58 г хлоргидрата. Должно было образоваться 54,75 г диэтиламинхлоргидрата. Повидимому в полученном хлоргидрате имеется некоторое количество хлоргидрата диэтилхлорбутениламина.

Фильтрат был перегнан.

47-75°—4,5 г (диэтиламин и эфир)

76-150°—2,1 г

151-172°—72,3 г.

Последняя фракция была вторично перегнана. Получено 70 г (86,7% теоретического количества) вещества, перегоняющегося при 169—171°. Бесцветная маслообразная жидкость, слабо растворимая в воде и обладающая следующими свойствами:

$d_4^{15}$  0,93245  $n_D^{15}$  1,4586; Найдено  $M_{RD}$  47,311

$C_8H_{16}NCl$  |—. Вычислено:  $M_{RD}$  47,484

0,1097 г вещ.: 0,0968 г AgCl; 21,91% Cl

$C_8H_{16}NCl$ . Вычислено: % Cl 21,96%.

0,1890 г вещ.: 11,4 мл 0,1н.  $H_2SO_4$ . Найдено  $M$  160,96,

0,1222 г вещ.: 7,622 мл 0,1н.  $H_2SO_4$  „  $M$  160,4.

$C_8H_{16}NCl$ . Вычислено  $M$  161,5.

Хлоргидрат плавится при 142°.

Пикрат, перекристаллизованный из воды, плавится при 109°.

*Омыление диэтил-3-хлорбутениламина.* К 40,4 г диэтил-3-хлорбутениламина, при постоянном охлаждении водой и перемешивании, постепенно в течение одного часа прибавлено 50 мл концентрированной серной кислоты.

Выделение хлористого водорода очень слабое.

Смесь оставлена несколько дней. Время от времени смесь перемешивалась и слабо нагревалась на водяной бане (40—50°), после чего при охлаждении постепенно прибавлено 50 мл воды и 140 г поташа.

Затем к смеси добавлены эфир и водный раствор 25 г едкого натра. На следующий день, после отделения эфирного слоя, смесь еще несколько раз была промыта эфиром. Эфирная вытяжка была высу-



шена обезвоженным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получены следующие фракции:

до 73° (15 мм) — 2,8 г  
73,5-74° (15 мм) — 23,1 г  
75-89° (15 мм) — 4 г  
остаток — 1,4 г

Первые две фракции перегнаны вторично. Получено 23 г (64% теоретического количества) бесцветного маслообразного вещества, обладающего следующими свойствами:

$d_4^{19}$  0,8687;  $n_D^{19}$  1,4327. Найдено  $MR_D$  42,80.

$C_8H_{17}NO$ . Вычислено:  $MR_D$  43,09.

0,0410 г вещ.: 3,09 мл 0,1н.  $H_2SO_4$ . М 142,4.

0,0564 г вещ.: 4,01 мл " " М 141.

$C_8H_{17}NO$ . Вычислено: М 143.

Хлоргидрат сильно гигроскопичен.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 54—56°.

**1-Диэтиламинобутин-2.** Смесь 32,3 г диэтил-3-хлорбутениламина, 36 г едкого кали и 50 мл спирта кипятилась с обратным холодильником в течение 24 часов. Осевшая соль была отфильтрована.

По удалении растворителя продукт перегнан. Получено 20,2 г (80,8% теоретического количества) кипящего при 148—150° бесцветного масла:

$d_4^{20}$  0,8167;  $n_D^{20}$  1,4440. Найдено  $MR_D$  40,713.

$C_8H_{15}N \equiv$ . Вычислено:  $MR_D$  41,082.

0,0467 г вещ.: 3,71 мл 0,1н.  $H_2SO_4$ . Найдено: М 125,9.

0,0802 г вещ.: 6,2 мл 0,1н.  $H_2SO_4$  " М 125,6.

$C_8H_{15}N$ . Вычислено: М 125.

Пикрат (из воды) плавится при 112—113°.

**Выводы.** 1. Показано, что диметил- и диэтил-(3-хлорбутенил)-амины, полученные взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с соответствующими диалкиламинами, подвергаются омылению под действием концентрированной серной кислоты и образуют 1-диметил- и 1-диэтиламинобутанолы 3.

2. Впервые получены и описаны 1-диметил-(3-хлорбутенил)-амин, 1-диэтил-(3-хлорбутенил)-амин, 1-диметиламинобутин-2 и 1-диэтиламинобутин-2.

Химический Институт  
Академии Наук Армянской ССР  
Ереван, 1949, март.



### Բ-Դիօլիլիումի ճորութիւնները օրնրեզը

Բ-Ամինոկետոնների ստացման ընդհանուր եղանակն է Մաննիխի սինթեզը, որն իրականացվում է կետոնի, մըջնալգեհիդի և ամինի քլորջրածնական աղի փոխադրեցությամբ:

Մեզնից մեկի և Ա. Ա. Գրիգորյանի կողմից ցույց էր տրվել (<sup>2</sup>), որ 1,3-դիքլորբութեն-2-ը, այլ հալուիչ ալկիլների նման, հեշտությամբ ռեակցիայի մեջ մտնելով ամիակի և ամինների հետ, տալիս է համապատասխան քլորբութենիլամիններ:

Գ. Տ. Բադեոսյանի և իր աշխատակիցների կողմից ցույց էր տրվել, որ 1,3-դիքլորբութենի ածանցյալները, որոնց մեջ, կրկնակի կապ ունեցող ածխածնի մոտ եղած քլորը պահպանված է մոլեկուլում, ծծմբական թթվի ազդեցությամբ, հեշտությամբ ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով համապատասխան կարբոնիլային միացություններ:

Օգտագործելով 1,3-դիքլորբութենի ու նրա ածանցյալների վերոհիշյալ հատկությունները, ներկա աշխատության մեջ սինթեզված են Բ-դիմեթիլ և Բ-դիէթիլամինութթաններ, համաձայն I և II սխեմաների:

Հետաքրքրական էր նաև, քլորբութենիլամիններից քլորջրածին պոկելով, ստանալ մոլեկուլում ագեոտիլենային կապ ունեցող ամիններ, մանավանդ նկատի ունենալով այն փաստը, որ նման միացություններ գրականության մեջ շատ սակավաթիվ են նկարագրված:

Ցույց է տրված, որ 1,3-դիքլորբութեն-2-ի ու համապատասխան դիալկիլամինների փոխադրեցությունից դիմեթիլ և դիէթիլ-(3-քլորբութենիլ) ամինները խիտ ծծմբական թթվի ազդեցությամբ ենթարկվում են սապոնացման և առաջացնում են 1-դիմեթիլ- և 1-դիէթիլ-թիլ-ամինորութանոն-3-ներ:

Դիմեթիլ և դիէթիլ-(3-քլորբութենիլ)-ամիններից, հիմքի ազդեցությամբ, քլորածին պոկելով, ստացված են ագեոտիլենային կապ ունեցող ամիններ:

Դիմեթիլ-(3-քլորբութենիլ)-ամինը, դիէթիլ-(3-քլորբութենիլ)-ամինը, 1-դիմեթիլ-ամինորութեն-2-ը և 1-դիէթիլամինորութեն-2-ը ստացված և նկարագրված են առաջին աղյուսում:

### ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆ ՈՒԹՅՈՒՆ

1. C Mannich. С. II, 279, 1917. 2. А. Т Бибиян и А. А Григорян. ЛАН Армянской ССР, 6, № 5, 143, 1947. 3. Г. Т. Гамвоян, М. О. Меликян и М. Г. Тумерян. Изв. АН Армянской ССР, № 5-6, 37, 1944. 4. А. Л. Клебанский и Чевычалова. Отчет ГИ IX, № 110, 27 XII 1933. 5. Mc Quillin und Robinson. J. Ch. Soc., 53, 1937. 6. Pall und Herman. В. 22, 3080, 1889.