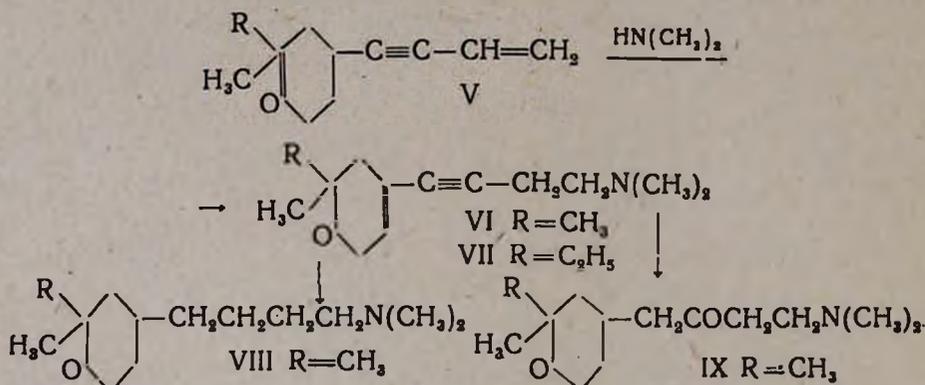
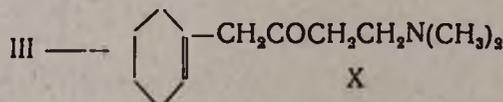


Рис. 1.

Аналогично идет реакция присоединения диметиламина к дивинилацетиленовым системам, содержащим пирановые кольца (V). При этом с хорошими выходами получают амины (VI, VII). Гидрирование амина (VI) приводит к присоединению двух молекул водорода (VIII):



При гидратации полученных винилацетиленовых аминов (III) и (VI) в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернистой ртути образуются соответствующие β, γ -ненасыщенные β' -аминокетоны (IX, X):



Экспериментальная часть

Исходные диеныны (I и V) получены известным способом [3]; их константы совпали с литературными данными.

2-Метил-2-этил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4-винилацетилен. В трехтубусную круглодонную колбу, снабженную механической ме-

шалкой и обратным холодильником, помещено 18 г 2-метил-2-этил-4-винилэтинитетрагидро-4-пиранола [4], 40 мл бензола и 40 г 40%-ной серной кислоты. При непрерывном перемешивании реакционная смесь нагревалась при 60—65° в течение 4-х часов, затем после охлаждения к смеси добавлено 100 мл бензола. Бензольный слой отделен, нейтрализован раствором поташа, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 8 г диенина (V, $R=C_2H_5$), т. кип. 76° при 4 мм; n_D^{20} 1,5260; d_4^{20} 0,9367. MR_D найдено 57,64, вычислено 54,12.

Найдено %: С 81,49; 81,40; Н 9,66; 9,60

$C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: С 81,84; Н 9,89.

Присоединение диметиламина к Δ' -циклогексенилвинилацетилену. Смесь 52,4 г Δ' -циклогексенилвинилацетилену и 200 мл 25%-ного раствора диметиламина нагревалась в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 32 часов. Затем избыток диметиламина отогнан на водяной бане при умеренном вакууме. Остаток нейтрализован соляной кислотой до кислой реакции. Из реакционной смеси нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный раствор хлоргидрата органического основания высален поташом и экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния, после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получена смесь продуктов (12 г) с т. кип. 88--122° при 2 мм. При повторной перегонке выделены две фракции:

I—2,8 г — диметиламинометил- Δ' -циклогексенил-1-аллен (II), т. кип. 89—91° при 2 мм; n_D^{20} 1,5114; d_4^{20} 0,9165. MR_D найдено 57,84, вычислено 57,97.

Найдено %: N 7,75; 7,60

$C_{12}H_{16}N$. Вычислено %: N 7,90

Пикрат, т. пл. 111—112° (из спирта).

II—9 г — диметиламиноэтил- Δ' -циклогексенил-1-ацетилен (III), т. кип. 117—119° при 2 мм; n_D^{20} 1,5066; d_4^{20} 0,9669. MR_D найдено 54,45, вычислено 55,15.

Найдено %: N-8,01; 8,16

$C_{12}H_{16}N$. Вычислено %: N 7,90.

Пикрат, т. пл. 107—108° (из спирта).

Окисление диметиламиноэтил- Δ' -циклогексенил-1-ацетилену. 15,5 г винилацетиленового амина смешано со 140 мл воды, при непрерывном перемешивании в течение 3 часов небольшими порциями прибавлен 21 г мелко растертого перманганата калия. Затем реакционная масса оставлена на ночь. На следующий день она перемешивалась еще 1 час. Перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане, и остаток солей подкислен концентрированной соляной кислотой (10 мл); кислота тщательно экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. После выпаривания эфира выпали белые кристаллы с т. пл. 151°, что соответствует адипиновой кислоте [5].

Смешанная проба с адипиновой кислотой не дает депрессии. Водный раствор солей после экстракции органической кислоты снова высушен на водяной бане, и из сухого остатка сухим спиртом экстрагирован хлоргидрат аминокислоты. После выпаривания основной части спирта выпали белые кристаллы; т. пл. 190°; β-диметиламинопропионовая кислота плавится при 191—192° [6].

Гидрирование диметиламиноэтил-Δ'-циклогексенил-1-ацетиленна. 5 г диметиламиноэтил-Δ'-циклогексенилацетиленна гидрировалось в среде 12 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено 1,9 л водорода, требовалось 2,03 л. Получено 4,8 г 1-циклогексил-4-диметиламинобутана (IV); т. кип. 104—105° при 10 мм; n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 0,8310. MR_D найдено 60,33, вычислено 59,35.

Найдено %: N 7,98; 7,63

$C_{12}H_{25}N$. Вычислено %: N 7,65.

Пикрат, т. пл. 92--93° (из спирта).

Гидрирование диметиламинометил-Δ'-циклогексенил-1-аллена. 2,5 г диметиламинометил-Δ'-циклогексинилаллена гидрировалось аналогично вышеописанному. Поглощено 0,9 л водорода, требовался 1 л. Получено 2,4 г 1-циклогексил-4-диметиламинобутана (IV), т. кип. 104° при 10 мм; n_D^{20} 1,4615.

Пикрат, т. пл. 92—93°. Смешанная проба его с предыдущим образцом не дает депрессии.

1-Диметиламино-4-Δ'-циклогексенил-1-бутанон-3 (X). Смесь 5 г диметиламиноэтил-Δ'-циклогексенилацетиленна, 4,5 г серной кислоты, 30 мл воды и 1 г сернокислой ртути при непрерывном перемешивании нагревалась при 60—65° в течение 4—5 часов. Реакционная масса нейтрализована поташом, экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 4 г 1-диметиламино-4-Δ'-циклогексенилбутанона-3, т. кип. 117—118° при 4 мм; n_D^{20} 1,4951; d_4^{20} 0,9576. MR_D найдено 59,38, вычислено 57,80.

Найдено %: N 6,73; 6,75

$C_{12}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,07.

Диметиламиноэтил-2, 2-диметил-Δ^{4,5}-тетрагидропиренил-4-ацетилен (VI). Из 16,2 г 2,2-диметил-Δ^{4,5}-тетрагидропиренил-4-винилацетиленна и 70 мл 25%-ного раствора диметилamina аналогично вышеописанному получено 15 г диметиламиноэтил-2,2-диметил-Δ^{4,5}-тетрагидропиренил-5-ацетиленна. Т. кип. 116—117° при 4 мм; n_D^{20} 1,5012; d_4^{20} 0,9422. MR_D найдено 64,44, вычислено 63,15.

Найдено %: N 7,07; 7,16

$C_{12}H_{21}ON$. Вычислено %: N 6,77.

Диметиламиноэтил-2-метил-2-этил-Δ^{4,5}-тетрагидропиренил-4-ацетилен (VII). Из 5 г 2-метил-2-этил-Δ^{4,5}-тетрагидропиренилвинил-

ацетилена и 25 мл 25%-ного водного раствора диметиламина вышеописанным способом получено 3 г диметиламиноэтил-2-метил-2-этил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренилацетилена. Т. кип. 112—113° при 3 мм; n_D^{20} 1,5045; d_4^{20} 0,9438. MR_D найдено 68,65, вычислено 67,77.

Найдено %: N 6,80; 7,03

$C_{14}H_{23}ON$. Вычислено %: N 6,73.

Гидрирование диметиламиноэтил-2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4-ацетилена. 4 г диметиламиноэтил-2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4-ацетилена гидрировалось вышеописанным способом. Поглощено 1,25 л водорода, требовалось 1,29 л. Получено 3,6 г 2,2-диметил-4-(1'-диметиламинобутил) тетрагидропирена (VIII). Т. кип. 114—115° при 9 мм; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,8915. MR_D найдено 65,58, вычислено 65,62.

Найдено %: N 6,05; 6,31

$C_{13}H_{21}ON$. Вычислено %: N 6,22.

Гидратация амина (VI). Смесь 4 г диметиламиноэтил-2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4-ацетилена гидратирована аналогично вышеописанному в растворе 4,6 г серной кислоты в 26 г воды в присутствии 0,5 г сернокислой ртути. Получено 2,3 г β -аминокетона (IX). Т. кип. 133—134° 9 мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9878. MR_D найдено 65,42, вычислено 63,43.

Найдено %: N 6,75; 6,65

$C_{13}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 6,57.

Пикрат, т. пл. 118—119° (из спирта).

В ы в о д ы

1. Показано, что диметиламин присоединяется к дивинилацетиленовым системам (I, V) с образованием соответствующих винилацетиленовых аминов (III, VI, VII).

Строение полученных аминов доказано окислением, гидрированием и спектральным анализом в области инфракрасных лучей.

2. Установлено, что винилацетиленовые амины (III, VI) гидратируются в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути, и образуются β -аминокетоны (IX, X).

3. Гидрированием полученных непредельных аминов (II, III, VI) получают соответствующие предельные амины.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1960

Ս. 2. Վարգանյան և Շ. 2. Բազանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXI. Վինիլացետիլենային ամինների սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդումներում ցույց էինք տվել, որ ամինները հեշտությամբ միանում են ինչպես վինիլացետիլենային, նուրնպես և դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին, գոյացնելով համապատասխան ամինաացետիլենային միացություններ: Ներկա աշխատանքում ապացուցված է, որ ամինները հեշտությամբ միանում են նաև այնպիսի դիվինիլացետիլենային սիստեմներին, որոնցում վինիլ խմբերից մեկը գտնվում է ալիցիկլիկ (I) կամ տետրահիդրոպիրանային (V) օղակում: Ապացուցված է, որ նշված փոխազդեցության ռեակցիայի ժամանակ առաջանում են համապատասխան վինիլացետիլենային ամիններ (III, VI, VII): Անշատված է նաև ալլենային ամինամիացությունը (I¹): Ալլենային (II) և ացետիլենային (III) (իզոմեր) միացությունների կառույցը հաստատված է ինչպես (III) միացության օքսիդացմամբ, նուրնպես և այդ միացությունների սպեկտրալ անալիզով:

Պարզվել է, որ պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ (II) և (III) միացությունների հիդրոմով առաջանում է միևնույն հազեցած ամինամիացությունը (IV): Հիդրված է նաև (VI) վինիլացետիլենային ամինը: Ցույց է տրված, որ (III) և (IV) վինիլացետիլենային ամինները նոսր ծծմբական թթվում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հիդրատացնելիս տալիս են β-ամինակետոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 9, 107 (1956); СХН 10, 347 (1957); ДАН АрмССР 12, 37 (1958).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958).
3. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 635; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1956).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960).
5. Словарь орг. соединений, 1. ИЛ, Москва, 1949, 31.
6. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bankert, F. T. Fiedorek, J. Am. Chem. Soc. 73, 3168 (1951).