

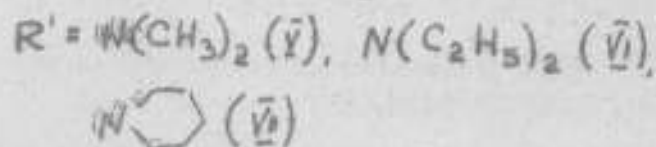
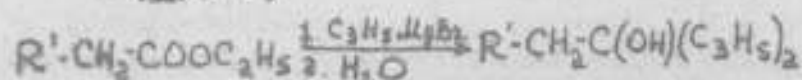
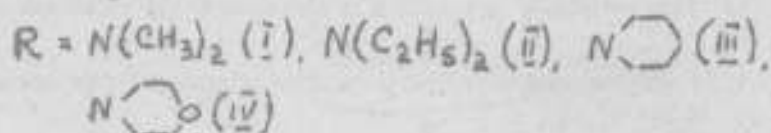
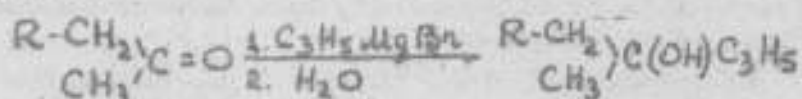
# МЕТОД СИНТЕЗА АЛЛИЛСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКАРБИНОЛОВ

Цмур Ю.Ю., Якубец В.И., Ершова И.И

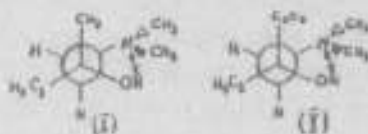
Ранее [1] показано, что синтез аллилсодержащих аминокарбинолов с помощью магниорганического синтеза можно проводить только по методу Гильмана [2] в две стадии, с предварительным получением галогеналлила и последующим добавлением аминокарбонильного компонента. Наши исследования [3] подтвердили невозможность вести синтез аллилсодержащих аминокарбинолов в одну стадию по методу Яворского [4], так как при смешивании галогеналлила с аминокарбонильным компонентом в эфирной среде образуются четвертичные аммонийные соли.

Нами разработан метод получения аллилсодержащих аминокарбинолов с помощью магниорганического синтеза в одну стадию, с применением галогеналлильного и аминокарбонильного компонентов [5]. Выход аминокарбинолов на 20-40% выше и время проведения синтеза сокращается в 3-4 раза, по сравнению с методом Гильмана [2].

С целью проверки предлагаемого нами метода [5] мы провели синтез аллилсодержащих аминокарбинолов тремя методами: в две стадии по методу Гильмана [2] /метод А/; в две стадии по приведенной в литературе методике [1] /метод Б/; в одну стадию по разработанному нами методу [5] /метод В/. В этих методах синтез проводили по схемам реакций:



ИК-спектры 1-диметиламино-2-метил-4-пентен-2-ола /I/ показали наличие полосы поглощения в области 3565 см<sup>-1</sup> и 4-диметиламинометил-1,6-гептадиен-4-ола /V/ в области 3545 см<sup>-1</sup>, что подтверждает образование внутримолекулярной водородной связи. Следовательно, должны существовать конформации с пространственно сближенными ОН и N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> группами. При рассмотрении различных конформаций выяснено, что предпочтительными конформациями, в которых образуются внутримолекулярные водородные связи для соединений I и V могут быть представлены:



Это хорошо согласуется с литературными данными [6]. Стереохимия аллилсодержащих аминокарбинолов будет рассмотрена в последующих наших публикациях.

Повторные синтезы аллилсодержащих аминокарбинолов дали возможность судить о преимуществах и недостатках в трех методах их получения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры изучены на приборе UR-20 /CCl<sub>4</sub>/. Использовали исходные вещества, константы которых приведены в наших работах [3].

**МЕТОД А.** Синтез проводили по методу Гильмана [2] согласно описанной нами ранее методике [3]. В круглодонную колбу с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещали 3 г-ат магниевых стружек и 1,5 л абсолютного эфира. Из капельной воронки при перемешивании и охлаждении  $t = 6,0^{\circ}\text{C}$  в течение 20-22 часов добавляли, 0,55 г-мол бромистого аллила, растворенного в эфире 1:3/. Содержимое колбы нагревали на водяной бане в течение 0,5-1,0 часа. При охлаждении добавляли на протяжении 1,5-2,0 часов соответственно 0,5 г-мол аминокетона или 0,25 г-мол аминокпроизводного этилового эфира уксусной кислоты в эфире 1:2/. Образовавшийся магниорганический комплекс разлагали сначала ледяной водой, а затем - насыщенным водным раствором хлористого аммония. Повторными вакуумразгонками выделяли соответствующие аминокарбинолы, которые хроматографировали также на окиси алюминия (табл. 1 и 2).

**МЕТОД Б.** Синтез проводили по методике, описанной в литературе [1]. Получение броммагнийаллила проводили так же, как и по методу А. Реактив Гриньяра из реакционной колбы декантировали в сухую градуированную склянку, а остаток промывали несколько раз абсолютным эфиром и промывные жидкости сливали в ту же склянку. Анализ отдельных проб проводят ацидиметрическим титрованием [2]. Выход броммагнийаллила 69-77%.

В колбу помещали соответственно 0,50 г-мол аминокпроизводного ацетона или 0,25 г-мол аминокпроизводного этилового эфира уксусной кислоты в эфире 1:2/. Из капельной воронки на протяжении 1,5-2,0 часов при перемешивании и охлаждении добавляют эфирный раствор, содержащий 0,55 г-мол броммагнийаллила. Дальнейшую обработку образовавшегося комплекса проводят, как и по методу А.

**МЕТОД В.** Синтез проводили по методике, разработанной нами [5]. В четырехгорлую колбу, снабженную эффективнодействующей мешалкой, обратным холодильником и двумя капельными воронками, помещают 0,6 г-ат магниевых стружек и добавляют 200 мл абсолютного эфира. Начало реакции инициируют добавлением 2 мл бромистого аллила, после чего, при перемешивании одновременно из двух воронок с одинаковой скоростью прибавляют соответствующие эфирные растворы 0,6 г-мол бромистого аллила в 150 мл абсолютного эфира и 0,5 г-мол аминокпроизводного ацетона или 0,25 г-мол аминокпроизводного этилового эфира уксусной кислоты также в 150 мл абсолютного эфира. Добавление эфирных растворов проводят с такой скоростью, чтобы на протяжении всего времени прохождения реакции слабо кипел эфир. Время реакции длится 4-6 часов. По окончании добавления эфирных растворов реакционную смесь нагревают в течение 1,5-2,0 часов на водяной бане и обрабатывают обычным способом. Результаты работы приведены в таблице 1, 2.

Таблица 1.

Выходы и константы аллилсодержащих аминокарбинолов.

Аминокарбинол	Метод	синтеза,	выход (%)	Т. кип. °С (р в мм)	$d_{20}^{20}$	$n_{D}^{20}$	$M R_D$	
	А	Б	В				найдено	вычислено

I	30-38	64-70	51-65	35-36(2) 88-89(15)	0,8681	1,4444	43,79	44,14
II	35-40	65-73	52-75	96-97(13) 63-64(5)	0,8670	1,4456	52,56	53,37
III	48	68-77	59-70	108-109(6)	0,9014	1,4610	55,70	55,80
IV	40-42	65-80	68	107-108(6)	0,9933	1,4758	52,50	52,82
V	32-45	71-78	63-80	93-94(7) 83-85(4)	0,8810	1,4610	52,64	52,91
VI	41-50	66-75	59-78	115-116(21) 94-95(8)	0,8854	1,4600	61,72	62,15
VII	48-55	68-77	67-75	129-130(11)	0,9265	1,4819	64,29	64,56

\* Хроматографировано на оласте и пошпите

Таблица 2.

Анализ алилсодержащих аминокарбинолов.

Аминокарбинол	Найдено				Формула	Вчислено			
	C	H	N	OH		C	H	N	OH
I	67,00	12,06	9,64	11,7	$C_8H_{11}NO$	67,13	11,89	9,79	11,9
II	69,98	13,94	8,08	10,2	$C_{10}H_{15}NO$	70,18	12,29	8,19	10,0
III	72,02	11,54	7,88	9,1	$C_{10}H_{17}NO$	72,13	11,48	7,65	9,3
IV	64,73	10,89	7,32	9,3	$C_{10}H_{15}NO_2$	64,86	10,27	7,56	9,2
V	70,78	11,65	8,15	10,2	$C_{10}H_{15}NO$	71,01	11,24	8,28	10,1
VI	72,65	12,02	6,93	8,4	$C_{12}H_{17}NO$	73,10	11,68	7,10	8,6
VII	74,32	11,63	6,44	8,0	$C_{11}H_{17}NO$	74,64	11,00	6,89	8,1

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения алилсодержащих аминокарбинолов с помощью магнийорганического синтеза в одну стадию, с применением галогеналлильного и аминокарбонильного компонентов. Выход аминокарбинолов на 20-40% выше и время проведения синтеза сокращается в 3-4 раза, по сравнению с методом Гильмана.

2. Синтезировано ряд алилсодержащих аминокарбинолов, из которых 4-диметиламинометил-1,6-гептадиен-4-ол и 4-винперидилметил-1,6-гептадиен-4-ол не описаны в литературе.

3. Подтверждены с помощью ИК-спектров для алилсодержащих аминокарбинолов образование внутримолекулярной водородной связи, а также предпочтительные конформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лысенко Ф.У. Исследование реакции броммагнийаллила с аминокарбонильными соединениями: Автореф. дисс... канд. хим. наук /Киевский государственный университет им. Т.Г.Шевченко.- Херсон, 1959.- С.11.

2. Gilman H. The conditions of receiving allylmagnesiumbromide with high yielded / J. Am. Chem. Soc. - 1929. - 51. - P. 1577.

3. Цмур Ю.Ю. Синтез и исследование некоторых свойств третичных алифатических непределельных спиртов: Автореф. дисс... канд. хим. наук / Харьковский государственный университет им. А.М.Горького. Харьков, 1966. - С.22.

4. Яворский В. К вопросу о замене цинка магнием в синтезах спиртов алилового ряда / ЖРФХО. - 1908. - Т.40. - С.782.

5. А.с. 267639. СССР, МКИ С 07с 91/06 С 07с 8/00. Способ получения диметиламинометилаллила/аллила/карбинола / Цмур Ю.Ю., СССР. - 1970. - Опубликовано 02.IV.1970. Бюлл. №13.

6. Ротанов В.М. Стереохимия. - М.: Химия. - 1988. - С.220.

## SUMMARY

### The method of synthesis allylsubstituted aminocarbinols

*Tamour Yu. Yu., Jakubets V.I., Ershova A.I.*

The method of getting allylsubstituted aminocarbinols with help of magnesium organic synthesis in one stage was worked out with the use of allylhalides and aminocarbinolic compounds.

In comparison with Gilman's method the yield of aminocarbinols is 20-40% higher and the time of synthesis is reduced in 3-4 times.

For 0,6 g-mol magnesium shaving which are under 200 ml absolute ether, getting mixed and whiletime adding 0,6 g allylbromide with the velocity of weak boiling of ether in reactivity mixture (with preliminary bringing its volume with ether to 150 ml) and adding 0,5 g-mol aminosubstituted acetone or 0,25 g-mol aminosubstituted ethyl acetic ester (with preliminary bringing their volumes with ether to 150 ml), using following heating during 1,5-2 hours and processing the mixture in usual way.

Were obtained aminocarbinols with yield % and boiling temperature C/mm: 1-dimethylamino-2-methyl-4-penthen-2-ol-2 51-65, 35-36/2; 1-diethylamino-2-methyl-4-penthen-2-ol-2 52-75, 46-47/15; 1-(N-piperidyl)-2-methyl-4-penthen-2-ol 59-70, 108-109/6; 1-(N-morpholy)-2-methylpenthen-2-ol 68, 107-108/6; 4-(dimethylaminomethyl)-1,6-heptadien-4-ol 63-80, 83-85/4; 4-(diethylaminomethyl)-1,6-heptadien-4-ol 59-78, 44-45/8; 4-(piperidinomethyl)-1,6-heptadien-4-ol 67-75, 129-130/11.

The research of infra red spectre of allylsubstituted aminocarbinols showed the formation of internal molecule hydrogen bond. The possible conformation are discussed.