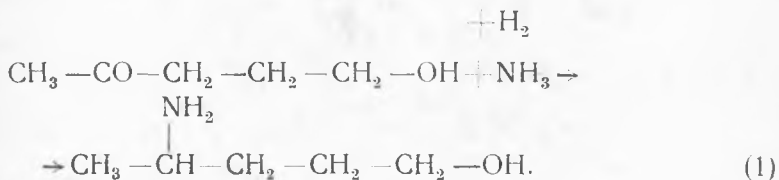


К. С. ТОПЧИЕВ

ПО ПОВОДУ СТРОЕНИЯ АМИНОПЕНТАНОЛА
LINNELL'Я И GLYNN'А

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 28 VII 1948)

В связи с нашими прежними работами (1) по каталитическому присоединению водорода к связи —N=C— в ангидрооснованиях типа кетонанилов, мы исследовали близкий по внутреннему механизму случай каталитического гидрирования γ -ацетопропилового спирта в присутствии аммиака:



В поисках констант для последнего продукта (1), имеющего строение 2-аминопентанола-5 (1-окси-4-аминопентана), мы обнаружили по его эмпирической формуле —C₅H₁₃ON— ссылку (2) в „Chem. Centralbl.“, 1933 г., I, 605, где под названием „1-oxu-4-amino-p-pentan“ описаны свойства искомого продукта и дана его т. кип. 166—172°/25 мм со ссылкой на английскую работу W. Linnell и H. Glynn (3).

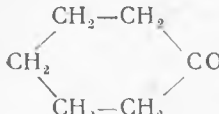
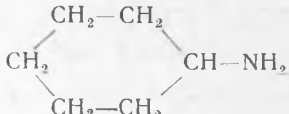
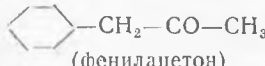
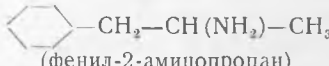
При сопоставлении формулы аминопентанола с его т. кип. 166—172°/25 мм сразу обращает на себя внимание несообразно высокая температура кипения, даваемая этому соединению английскими авторами.

1-окси-4-аминопентан не должен обладать такой температурой кипения, что следует из приводимых в табл. 1 элементарных сопоставлений свойств кетонов различных классов с соответственными им по строению аминосоединениями.

Из сделанного сопоставления видно, что аминосоединения кипят ниже соответственных им по структуре карбонильных соединений, и так как γ -ацетопропиловый спирт кипит при 112°/25 мм, то соответственный γ -аминопентанол должен обладать температурой кипения по крайней мере на 50° ниже указанной Linnell'ем и Glynn'ом. Столь значительная разница указывала на наличие ошибок в работе Linnell'я и Glynn'а и, как показывают описываемые здесь результаты нашей работы по этому вопросу, указанные авторы не имели в руках 2-аминопентанола-5, и приводимые в научной (3) и справочной (2) литературе на основании их работы константы и описания свойств этого вещества не соответствуют действительности.

Английские авторы описывают свой продукт, который они получали восстановлением оксима γ -ацетопропилового спирта амальгамой натрия, как: 1) густое масло, 2) растворимое в эфире, 3) перегоняю-

Температуры кипения ряда кетонов и соответственных им по строению аминоксоединений

Формула кетона	Формула соответствен. аминоксоедин.	Т. кип. кетона в °С	Т. кип. аминоксоедин. в °С
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ (ацетон)	$\text{CH}_3\text{—CH(NH}_2\text{)—CH}_3$ (изопропиламин)	56	32
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_3$ (метил-этилкетон)	$\text{CH}_3\text{—CH(NH}_2\text{)—CH}_2\text{—CH}_3$ (2-аминобутан)	80	63
 (циклогексанон)	 (циклогексиламин)	157	135
 (фенилацетон)	 (фенил-2-аминопропан)	215	203

щееся при 166—172°/25 мм и 4) образующее дибензоильное производное с т. пл. 87°.

На самом деле 2-аминопентанол-5 представляет собой: 1) твердое при обычной температуре вещество с т. пл. 32°, 2) характерное своей нерастворимостью в эфире, 3) имеющее т. кип. 101°/25 мм и 4) образующее дибензоильное производное с т. пл. 102°.

Приведенные для нашего продукта константы и свойства соответствуют составу и строению 2-аминопентанола-5:



по следующим, изложенным в экспериментальной части данным:

а) по методу получения его в мягких условиях каталитического гидрирования ацетолпропилового спирта в присутствии аммиака, на холоду;

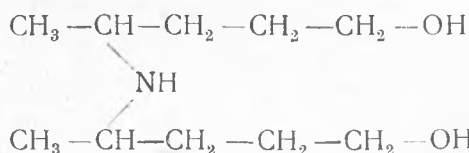
б) по данным элементарного анализа полученного продукта на углерод, водород и азот, согласующимся с его эмпирической формулой $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}$;

в) по образованию из него дибензоильного производного, давшего необходимые цифры анализа для $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$;

г) по характерной для алифатических γ - и δ -аминоалкоголей нерастворимости в серном эфире (4);

д) по результатам пиррольной циклизации промежуточно образующегося при действии HBr бромида 2-аминопентанола-5 $\text{CH}_3\text{—CH(NH}_2\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br}$ в 2-метилтетрагидропиррол.

Что касается продукта Linnell'я и Glupp'a, то он, повидимому, является вторичным амином



т. е. ди-(δ -оксипентил)-амином, с чем согласуется его высокая температура кипения, цифры анализа на углерод, водород и азот для полученной нами высокой фракции, кипящей в пределах 166—170°/25 мм,

указанных этими авторами, и способность продукта указанного строения образовать дибензоильное производное, как об этом пишут для своего продукта английские авторы.

Экспериментальные данные

2-Аминопентанол-5. 30 г ацетопропилового спирта в 30 см³ воды насыщались газообразным аммиаком до привеса 22 г NH₃. Аммиачно-ацетопропиловый раствор подвергался гидрированию при комнатной температуре, в присутствии Ra—Ni катализатора, до полного прекращения поглощения водорода. Подкисленная на конго, отфильтрованная реакционная жидкость, после удаления эфиром нейтральных продуктов, подщелачивалась избытком едкого натра до выделения слоя.

При обработке эфиром указанного слоя он не смешивается с эфиром и может быть проэкстрагирован хлороформом. После сушки жидкости и удаления растворителей остаток перегонялся в вакууме, причем были получены две фракции, первая — перешедшая при 101°/25 мм в количестве 13 г, и вторая — 165—170°/25 мм в небольшом количестве. Первая фракция вскоре закристаллизовалась и плавилась при 32°. Вещество растворимо в воде и при сравнительно хорошей растворимости во многих органических растворителях оказалось нерастворимым в серном эфире. После нескольких повторных перегонки оно было проанализировано:

Навеска: 4,51 мг, 4,49 мг, 7,81 мг, 2,96 мг, 3,32 мг
 H₂O: 5,12 мг, 5,17 мг, 8,94 мг, 0,405 мл N₂, 0,405 мл N₂
 CO₂: 10,04 мг, 9,99 мг, 17,32 мг, (21°/762 мм), (22°/760 мм)
 Найдено %: С 53,00, 57,61, 57,90; Н 12,62, 12,72, 12,80; N 13,52, 13,61
 C₅H₁₃ON. Вычислено %: С 58,25; Н 12,62; N 13,60

Полученные при анализе цифры содержания углерода, водорода и азота удовлетворительно сходятся с формулой аминокпнтанола C₅H₁₃ON.

Дибензоильное производное. Из 1,03 г аминокпнтанола (1 М), 2,81 г бензоилхлорида (2 М) и 2,0 г пиридина (2 М) в бензоле. Белые кристаллы из петролейного эфира, т. пл. 102°.

3,59 мг вещества: 0,145 мл N₂ (22°/771 мм)
 6,17 мг » 0,246 мл N₂ (21°/771 мм)
 6,96 мг » 0,283 мл N₂ (21°/756 мм)
 Найдено %: N 5,02, 4,69, 4,69

C₁₀H₁₁O₃N. Вычислено %: N 4,50

2-Метилтетрагидропиррол. Из 10 г аминокпнтанола (1 М), 50 г 48% HBr (2,5 М) нагреванием в течение 8 час. на кипящей водяной бане, с огном в вакууме при 20 мм летучих на водяной бане продуктов и медленным нагреванием оставшегося сиропообразного бромгидрата с бикарбонатом натрия. Бесцветная, легкоподвижная жидкость с амминным запахом; после сушки несколькими повторными порциями сплавленного поташа т. кип. 101—103°.

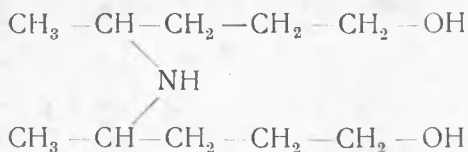
Вес вещества при 20° 0,4302, $d_4^{20} = \frac{0,4302}{0,5121} = 0,8402$
 Вес воды при 4° 0,5121

Кипение и удельный вес сходятся с константами для α-метил-тетрагидропиррола (100° и 0,84) (5).

Ди-(δ-оксипентил)-амин (?). Анализ высококипящей фракции (165—170°/25 мм):

Навеска: 0,1331 г, 0,1077 г, 2,34 мг, 3,66 мг
 H₂O: 0,1364 г, 0,1110 г, 0,148 мл N, 0,225 мл N
 CO₂: 0,3110 г, 0,2506 г, (22°/765 мм), (22°/759 мм)
 Найдено %: С 63,73, 63,46; Н 11,47, 11,53; N 7,32, 7,10
 C₁₀H₂₃O₂N. Вычислено %: С 63,50; Н 12,16; N 7,40

Полученные цифры содержания углерода, водорода и азота сходятся с формулой для $C_{10}H_{23}O_2N$ для строения:



ди-(δ -оксипентил)-амина, который, повидимому, и есть единственный продукт, выделенный Linnell'ем и Glynn'ом при восстановлении ацетопропилового спирта амальгамой натрия и принятый ими за аминопентанол-5.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
17 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. С. Топчиев и М. Б. Брауде, ДАН, 52, № 7 (1946). ² Chem. Centralbl., I, 605 (1933). ³ W. Linnell and H. Glynn, Quart. J. of Pharmac., 5, 496 (1932). ⁴ L. Henry, Ber., 38, 3170 (1905). ⁵ J. Braun, Ber., 43, 2864 (1910); J. Tafel u. A. Neugebauer, Ber., 22, 1865 (1889); M. de Jong et J. P. W. baut, Rec. Trav. chim., 49, 237 (1930).