

Ф. Г. ПОНОМАРЕВ

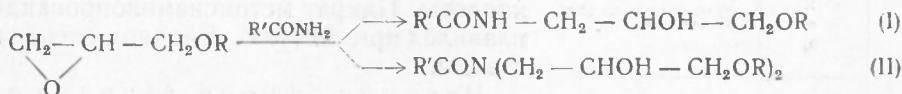
**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭФИРООКИСЕЙ С АММИАКОМ
И ДИЭТИЛАМИНОМ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 22 IX 1952)

Многочисленные исследования реакции α -окисей с азотистыми соединениями, подробно описанные в обзорной литературе⁽¹⁾, привели к синтезу целого ряда технически ценных веществ и свидетельствуют о большом значении этой реакции. Однако работ, посвященных присоединению азотистых соединений к окисям типа $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OAlk}$

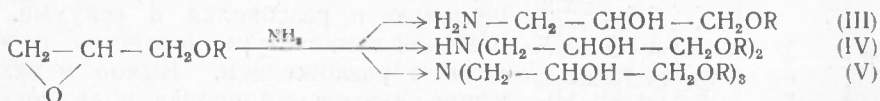
(эфирам глицида), в литературе почти нет⁽²⁾.

Предприняв исследования в этом направлении, мы изучили реакцию метилового, этилового, изопропилового и *n*-бутилового эфиров глицида с амидами кислот, аммиаком и диэтиламино. Указанные эфирокислор реагируют с формамидом и ацетамидом с образованием двух продуктов: N-моно- и NN-дизамещенных амидов⁽³⁾:



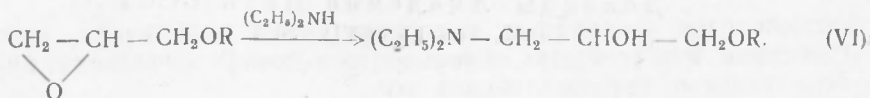
Аналогично, но значительно труднее реагируют метиловый и этиловый эфиры глицида с этан- и бензолсульфамидами.

В отличие от амидов кислот, требующих продолжительного нагревания, реакция между теми же эфирокислорами и аммиаком протекает довольно энергично уже при комнатной температуре и приводит к образованию соответствующих эфиров аминопропандиола по схеме:



Относительный выход каждого из этих эфиров зависит от соотношения между взятыми количествами эфира глицида и аммиака. При соотношении 1:1 получаются, главным образом, вещества (IV) и (V) в виде парафинообразной желтеющей при хранении массы. При соотношениях 1:5, 1:15 и 1:100 получается как основной продукт первичный амин (III) с выходом, соответственно, 43, 55 и 64%, считая на эфир глицида.

Действием водного раствора диэтиламина на исследуемые эфирокислор были получены ожидаемые эфиры диэтиламинопропандиола:



Эфиры аминопропандиола (III) и эфиры диэтиламинопропандиола (VI) — бесцветные легкоподвижные жидкости с характерным иминным запахом. Они идентифицировались в виде пикратов. Наличие гидроксильной группы в продуктах (VI) доказано ацелированием их при помощи уксусного ангидрида.

Сравнение реакционной способности эфиров глицида во всех исследованных превращениях показало, что она убывает от метилового к бутиловому.

Константы и аналитические данные для всех полученных эфиров аминокликолей даны в табл. 1.

Реакция эфиров глицида с аммиаком. Опыты проводились при соотношении реагентов: 1 вес. часть эфира глицида на 1, 5, 15 или 100 вес. частей 25% водного раствора аммиака. Температура (25—30°) регулировалась охлаждением. После стояния в течение суток реакционная смесь подвергалась разгонке, сначала при обычном давлении, затем в вакууме. При этом отгонялся первичный амин (III). Смесь же вторичных и третичных аминов (IV, V) обычно оставалась в колбе и разделялась при помощи холодного абсолютного эфира, растворимость в котором у них различна.

Пикраты эфиров аминопропандиола (III) получались простым смешением их спиртовых растворов с раствором пикриновой кислоты. Пикрат метоксиаминопропандиола плавился при 97—98°. Бледножелтые кристаллы.

Реакция эфиров глицида с диэтиламином. К 0,15 мол. эфира глицида прибавлялось 0,45 мол. диэтиламина (в 33% водном растворе), и реакционная смесь нагревалась 3 часа на кипящей водяной бане или оставлялась стоять в течение 72 час. при комнатной температуре. Затем верхний слой отделялся, сушился твердой щелочью и разгонялся в вакууме. При обычной температуре вещества перегоняются с разложением. Выход метилового эфира диэтиламинопропандиола составлял 62%, остальных — около 75%.

Ацелированием всех этих веществ при помощи уксусного ангидрида при нагревании на водяной бане с каплей серной кислоты были получены их ацетаты $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OCOCH}_3) - \text{CH}_2\text{OR}$, которые идентифицировались по константам. Для ацетата метоксиэтиламинопропандиола найдено: т. кип. 82—86° при 6 мм; d_4^{20} 0,9817; n_D^{20} 1,4340. Обычным ме-

Таблица 1

Вещество	Т. кип. в °	Р в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		[α] _D ²⁰	
					найд.	выч.	найд.	выч.
H ₂ N-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OC ₂ H ₅	101—103	15	1,0604	1,4590	27,41	27,26	13,44	13,33
H ₂ N-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OC ₃ H ₇	105—107	15	1,0360	1,4580	34,41	31,88	11,65	11,76
H ₂ N-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OC ₃ H ₇ -l	110—112	15	0,9884	1,4535	36,49	36,50	9,95	10,44
H ₂ N-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OC ₄ H ₉	133—135	15	0,9742	1,4530	40,86	41,42	9,37	9,52
(C ₂ H ₅) ₂ N-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OC ₂ H ₅	75—77	6	0,9221	1,4390	45,95	46,25	8,55	8,69
(C ₂ H ₅) ₂ N-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OC ₃ H ₇	84—85	6	0,9100	1,4350	50,25	50,87	7,70	7,99
(C ₂ H ₅) ₂ N-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OC ₃ H ₇ -l	87—89	6	0,8958	1,4348	55,11	55,48	7,44	7,40
(C ₂ H ₅) ₂ N-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OC ₄ H ₉	100—102	6	0,8864	1,4340	59,71	60,11	6,75	6,89

тодом были получены пикраты эфиров диэтиламинопропандиола (VI) в виде светложелтых кристаллов. Пикрат метоксиэтиламинопропандиола плавился при 157°.

Воронежский государственный университет

Поступило
20 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. С. Малиновский, Усп. хим., 19, 588 (1950); П. В. Зимаков, Окись этилена, 1946; П. Д. Дубянский, Пром. орг. хим., 2, 571 (1936); К. Эллис. Химия углеводородов нефти, 1936. ² D. W. Stephens, J. Soc. Chem. Ind., 51, 375 (1932); H. Flores-Gollardo, C. D. Pollard, J. Org. Chem., 12, 831 (1947); M. Lespiau, C. R., 140, 436 (1905). ³ Ф. Г. Пономарев, С. Ф. Попов. ЖОХ, 20, 2064 (1950); Ф. Г. Пономарев, ЖОХ, 22, 128 (1952); 22, 929 (1952).