

Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и В. И. ХОХРЯКОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА С МОНООКИСЬЮ ЛИМОНЕНА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 18 X 1952)

Аминоспирты терпенового ряда являются наименее изученными соединениями. Известны 4-аминоментол (1), 8-аминоментол (2), 3-аминоборнеол (3). Указанные соединения были синтезированы восстановлением соответствующих аминокетонов. Сложность получения аминоспиртов делала их мало доступными для исследования.

Мы решили применить для синтеза аминоспиртов реакцию взаимодействия аммиака с окисями. Эта реакция неоднократно служила предметом изучения. Обширные исследования К. А. Красусского (4) над окисями выяснили условия течения реакции. К. А. Красусский указывает, что интенсивность реакции понижается с повышением молекулярного веса окисей. Исследованиями (5-8) и др. было показано, что циклические окиси легко образуют соответствующие оксиамины. Как известно, со времени опубликования исследований Н. А. Прилежаева (9) окиси стали доступными соединениями.

Для получения моноокиси лимонена мы воспользовались гидроперекисью ацетила — реактивом, с большим успехом применявшимся для синтеза терпеновых окисей (10).

Моноокись лимонена (10, 11), служившая для нас исходным материалом для синтеза аминоспирта, обладала следующими свойствами: т. кип. 84° (16 мм); d_4^{20} 0,9290; $[\alpha]_D^{15} + 64,98^\circ$. Реакция взаимодействия между окисью и аммиаком производилась в запаянных ампулах. В ампулу длиной 70—80 см, емкостью 80 мл помещали 8 мл моноокиси лимонена и 25 мл 25% аммиака. Запаянные ампулы нагревали при 125° в течение 3 час. В этих условиях реакция проходила до конца. Содержимое ампул выливалось в колбу Вюрца; затем, после удаления аммиака, отгоняли воду под уменьшенным давлением. Остаток был подвергнут перегонке в высоком вакууме при давлении 0,06 мм. В результате перегонки выделена фракция с т. кип. 91°. Вторичная перегонка при давлении 16 мм дала фракцию, кипящую при 135°. Выход оксиамины 79% теоретического,

Продукт представлял собою глицериноподобную жидкость, растворимую в воде, спирте, эфире, бензоле, нерастворимую в петролейном эфире. Ее физические свойства: d_4^{20} 1,0071; $[\alpha]_D^{20} + 16,03$; n_D^{20} 1,50285; MR 49,63 (вычислено 50,66).

Найдено %: С 71,07; 71,22; Н 11,39; 11,43; N 8,28
C₁₀H₁₆(OH)NH₂. Вычислено %: С 71,01; Н 11,33; N 8,28

Определение молекулярного веса криоскопией. Найдено: M 231; 231. C₁₀H₁₉ON. Вычислено: M 169,1.

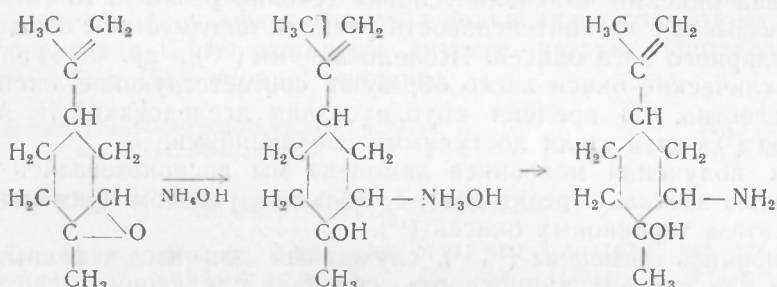
Определение молекулярного веса титрованием. Найдено: M 176,0; 175,5. $C_{10}H_{19}ON$. Вычислено: M 169,1.

Таблица 1

Определение активного водорода по Чугаеву—Церевитинову

Навеска в г	При обыкновенной т-ре			При нагревании		
	т-ра в °	CH_4 в мл (0°; 760 мм)	число активн. Н	т-ра в °	CH_4 в мл (0°; 760 мм)	число активн. Н
0,0700	21,9	16,06	1,75	100	20,7	2,25
0,0388	—	—	—	100	12,13	2,38
0,0554	21,2	14,5	1,70	109	21,20	2,91
0,0633	20,5	15,43	1,83	115	25,0	3,00
0,0352	22,0	7,8	1,70	115	13,63	2,98

Приведенные данные анализа позволили заключить, что нами синтезирован аминоспирт, обладающий аминной (первичной) и гидроксильной группами. Аминная группа мало активна, так как она только при 115° полностью реагировала с магниорганическим соединением. Полученный аминоспирт, повидимому, обладает строением 2-амин- $\Delta^8(9)$ -*п*-ментонол (1), так как, согласно К. А. Красусскому (⁴), гидроксил становится у наименее гидрогенизованного атома углерода. Следовательно, реакция должна быть представлена следующим образом:



Получение гидрата аминоспирта $C_{10}H_{16}(OH)NH_2 \cdot 5H_2O$. Из водного раствора аминоментенола гидрат кристаллизовался в виде тончайших игл. Кристаллы были выделены между листами фильтровальной бумаги.

Анализ титрованием. Найдено число молекул воды: 5,6; 5,0; 5,0.

В вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием гидрат терял воду. При нагревании концентрированного водного раствора выше 84° из него выделился аминоспирт в виде масла. При охлаждении вещество снова перешло в раствор. На воздухе гидрат поглощает углекислый газ.

Получение углекислой соли $C_{10}H_{16}(OH)NH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2CO_3$. При помешении гидрата в атмосферу углекислого газа вещество становилось жидким; вслед за этим из жидкости выпадали довольно крупные кристаллы углекислой соли. Углекислая соль, полученная действием CO_2 на кристаллогидрат, после высушивания была обработана эфиром. Затем отфильтрованный и промытый эфиром осадок был высушен. Т. пл. углекислой соли $95,97^\circ$.

Анализ титрованием:

Найдено %: CO_2 22,4; 22,6
 $C_{10}H_{16}(OH)NH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2CO_3$. Вычислено %: CO_2 22,0

Углекислая соль растворима в воде и спирте, в эфире мало растворима. При кипячении водного раствора она теряет углекислоту.

Получение сернистой соли $C_{10}H_{16}(OH)NH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$. В водный раствор аминаментенола приливалась 10% серная кислота до нейтральной реакции. После испарения части воды в эксикаторе над хлористым кальцием выпало кристаллическое вещество. Высушенные кристаллы растворялись в спирте и осаждались эфиром. Т. пл. сернокислой соли 231—233°.

Найдено %: S 7,26; 7,20
Вычислено %: S 7,33.
 $C_{10}H_{16}(OH)NH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
18 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Коновалов, В. Ижевский, Ber., 31, 1478 (1898). ² F. W. Semmler, Ber., 37, 2282 (1904). ³ P. Duden, A. E. Mac-Intyre, Ber., 31, 1903 (1898); Lieb. Ann., 313, 66 (1900). ⁴ К. А. Красусский, Исследование реакции аммиака и аминов с органическими окисями, Киев, 1911. ⁵ M. Brunel, Ann. Chim. Phys., (8), 6, 252 (1905). ⁶ A. Kötz, P. Merkel, J. prakt. Chem., 113, 63 (1926). ⁷ M. Godchot, M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. (IV), 51, 1270, 1277 (1932). ⁸ M. Mousseron, R. Granger, ibid., 15, 856 (1947). ⁹ Н. А. Прилежаев, Органические перекиси и применение их для окисления неопределенных соединений, Варшава, 1912. ¹⁰ Б. А. Арбузов, Исследования в области изомерных превращений бициклич. терп. углеводов и их окисей, Казань, 1926. ¹¹ H. Meerwein, J. prakt. Chem., (2), 113, 9 (1926).