

А. Н. КОСТ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ *N*-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТИЛ-АМИНА

Циклопентиламин, его *N*-алкил и *N*-арил-замещенные в настоящее время весьма мало изучены, но могут представлять интерес по аналогии с циклогексиламином, который как сам, так и в виде *N*-замещенных обладает физиологической активностью [1].

В литературе имеются указания, что циклопентиламин может быть получен восстановлением оксима циклопентанона [2]. Некоторые *N*-арил-замещенные циклопентиламина были получены действием бромистого циклопентила на амины [3].

В настоящей работе описан метод получения некоторых *N*-замещенных циклопентиламина, исходя из циклопентанона. Последний является легко доступным веществом, так как может быть получен с прекрасным выходом из адипиновой кислоты, изготавливаемой промышленностью в больших масштабах.

Мы выбрали наиболее простой способ получения циклопентиламина и его замещенных, а именно метод одновременного аминирования и восстановления действием формамида по Лейкарту [4]. Этот метод применительно к кетонам изучали Н. М. Кижнер [5] и Валлах [6], а за последнее время ряд других исследователей. Однако для взаимодействия с кетонами обычно используют формамид, а *N*-замещенные формамиды применялись главным образом для действия на альдегиды, так как предполагалось, что такие замещенные формамиды вступают в реакцию только в жестких условиях [7].

Недавно Ю. К. Юрьев и И. К. Коробицина [8] показали на примере циклогексанона, что реакция Лейкарта может быть проведена с хорошими выходами не только с *N*-алкил-, но даже и с *N*-фенилформамидом. На примере фурфурола А. П. Терентьев и В. Фаермарк [9] наблюдали, что хотя реакция идет труднее, но выходы аминов при пользовании *N*-замещенными формамида бывают выше, чем при употреблении самого формамида.

Мы провели опыты взаимодействия циклопентанона с формамидом, *N*-метил- и *N*-фенилформамидом при 160—170°. В случае самого формамида реакция идет легко и после гидролиза формильных производных получается циклопентиламин, дициклопентиламин и трициклопентиламин с общим выходом 78,5% (считая на циклопентанон). Метилформамид реагирует труднее, но при этом образуется практически только метилдициклопентил-

амин с выходом около 70% (считая на циклопентанон). Соответственно *N*-фенилциклопентиламин был получен с выходом 82,2% от теории.

Обращает на себя внимание, что некоторые из полученных аминов обладают значительным инкрементом молекулярной рефракции. Так, для *N*-формилциклопентиламина инкремент равен 0,51; для метилдициклопентиламина—1,22, для *N*-фенилциклопентиламина—0,35.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция циклопентанона с формамидом. В колбу Кляйзена, емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой и термометром, доходящим до дна колбы, помещали 96 г (1 моль) углекислого аммония и по каплям прибавляли 84%-ную муравьиную кислоту до кислой реакции на конго.

По окончании выделения углекислого газа нагревали образовавшийся формиат аммония 2–3 часа на масляной бане до 170°.

К полученному таким образом сырому формамиду, охлажденному до 120°, по каплям прибавляли 33,6 г (0,4 моля) циклопентанона и снова постепенно нагревали смесь до 170°. Частично отгоняющийся с водяным паром циклопентанон периодически возвращали в реакционную колбу. Через 6 часов реакция заканчивается, т. е. циклопентанон более не отгоняется даже при 175°.

Попытка гидролизовать образовавшееся формильное производное двуноrmальной щелочью оказалась неудачной: гидролиз не прошел даже после 18-часового кипячения. С концентрированной соляной кислотой гидролиз полностью заканчивается после 5-часового кипячения. Охлажденную смесь разлагали избытком концентрированной щелочи и экстрагировали три раза по 50 мл эфира. Эфирную вытяжку сушили плавленнным едким натром, эфир отгоняли на водяной бане, а остаток фракционировали.

Получено:

1. Циклопентиламин—6,6 г, т. е. 20,5% от теории; т. кип. 108–109° при 767 мм; $n_D^{20}1,4515$; $d_4^{20}0,8689$; $MR_D26,42$. $C_5H_{11}N$. Вычислено: $MR_D26,51$. Литературные данные: т. кип. 107–108° [2].

2. Дициклопентиламин—8,6 г, т. е. 27% от теории; т. кип. 209–211° при 767 мм; 102° при 12 мм; $n_D^{20}1,4882$; $d_4^{20}0,9448$; $MR_D46,77$. $C_{10}H_{19}N$. Вычислено: $MR_D46,77$. Литературные данные: т. кип. 210° [10].

3. Трициклопентиламин—9,3 г, т. е. 29% от теории; т. кип. 143–160° при 12 мм. Литературные данные: т. кип. 320° [10].

Общий выход 78,5% (считая на циклопентанон).

Кроме того, получено значительное количество смолообразных веществ с т. кип. выше 170° при 12 мм и не гидролизующихся при длительном кипячении со щелочью или кислотой.

При повторном эксперименте реакционную массу перегоняли в вакууме до гидролиза, причем был выделен формилциклопентиламин.

Т. кип. 132–134° при 11 мм; $n_D^{20}1,4970$; $d_4^{20}1,0322$; $MR_D31,79$.

$C_6H_{11}NO$. Вычислено: $MR_D31,28$

6,610 мг вещ.: 0,694 мл N_2 (22°; 752 мм)

Найдено %: N 12,02.

$C_6H_{11}NO$. Вычислено %: N 12,37.

При кислотном гидролизе этого соединения также получен циклопентиламин.

Реакция циклопентанона с метилформамидом. Реакция производилась аналогично предыдущему опыту. Метилформамид получен осторожной нейтрализацией 155 г 40%-ного раствора технического метиламина (2 моля) прибавлением 200 мл 50% муравьиной кислоты (2 моля) с последующей отгонкой воды до 170°. Циклопентанон в количестве 33,6 г (0,4 моля) вводился в реакцию так же, как и в предыдущем случае. Реакционную смесь гидролизовали пятичасовым кипячением с двунормальной щелочью, охлаждали, экстрагировали 4 раза по 50 мл эфира. После двукратной вакуумной перегонки в токе сухого азота получено 23,6 г метилдциклопентиламина, т. е. 70,5% от теории.

Т. кип. 98—99° при 11 мм; n_D^{20} 1,4835; d_4^{20} 0,9313; MR_D 51,36.

$C_{11}H_{21}N$. Вычислено: MR_D 52,54

7,070 мг вещ.: 0,517 мл N_2 (23°; 752 мм)

Найдево %: N 8,34; 8,43.

$C_{11}H_{21}N$. Вычислено %: N 8,37.

Метилдциклопентиламин был получен лишь в крайне незначительном количестве.

Реакция циклопентанона с форманилидом. Форманилид получен нагреванием смеси 138 мл 50% муравьиной кислоты (1,5 моля) и 139 г (1,5 моля) анилина. Когда вода была удалена, форманилид был охлажден до 120° и к нему добавлено 25 г (0,3 моля) циклопентанона. Смесь нагревали постепенно до 170° и выдерживали при этой температуре 8 часов, периодически возвращая в реакционную колбу отгоняющийся циклопентанон. Гидролизовали смесь кипячением (4 часа) со 100 мл концентрированной соляной кислоты, затем охлаждали, экстрагировали три раза по 50 мл эфира, эфирные вытяжки сушили плавленым едким натром, эфир отгоняли на водяной бане, а остаток фракционировали в вакууме.

Получено 39,4 г дциклопентиланилина, т. е. 82,2% от теории.

Т. кип. 139—141° при 14 мм; 140—143° при 16 мм; n_D^{20} 1,5603; d_4^{20} 1,0202; MR_D 51,04. $C_{11}H_{15}N$. Вычислено: MR_D 51,39.

Литературные данные: т. кип. 266° (разл.); 137° при 12 мм [3].

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием циклопентанона с формамидом, метил- и фенилформамидом синтезированы циклопентил-, формилциклопентил-, дциклопентил-, трициклопентил-, метилдциклопентил- и фенилциклопентиламины.

2. Установлено, что взаимодействие циклопентанона с формамидом при 170° дает смесь первичного, вторичного и третичного аминов, с преобладанием вторичного и третичного. С метилформамидом образуется практически только третичный амин; с форманилидом—только вторичный.

ЛИТЕРАТУРА

1. McKusick B. J. Am. Soc., 70, 1982, 1948.
 2. Wislicenus J., Hentzschel W. Lieb. Ann., 275, 325, 1893.
 3. Loevenich J., Utsch H., Moldrickx P., Schaefer E. Ber., 62, 3084, 1929.
 4. Leuckart R. Ber., 18, 234, 1885; Leuckart R., Vach E. Ber., 19, 2128, 1886.
 5. Кижнер Н. М. Амины и гидразины полиметиленового ряда, методы образования их и превращения. Магистерская диссертация. 1895.
 6. Wallach O. Ber., 24, 3992, 1891; Wallach O., Griepengerl J. Lieb. Ann., 269, 347, 1892.
 7. Goodson L., Wiegand C., Splitter J. J. Am. Soc., 68, 2174 1946.
 8. Юрьев Ю. К., Коробицына И. К. Вестник МГУ, № 3, 1950.
 9. Терентьев А. П., Фаермарк В. Вестник МГУ, № 9, 1949.
 10. Sabatier, Mailhe. С. г. 158, 989—990; В. XII, 1, 113.
-