

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÕIDE  
KEEMIA \* GEOLOGIA. 1970, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19  
ХИМИЯ \* ГЕОЛОГИЯ. 1970, № 4

O. KIRRET, VIRGINIA ARRO, I. ARRO

UUS METOODIKA 2,7-DIAMINOHEPTAANHAPPE JA  
2,8-DIAMINOOKTAANHAPPE SAAMISEKS

O. КИРРЕТ, ВИРГИНИЯ АРРО, И. АРРО. НОВАЯ МЕТОДИКА СИНТЕЗА 2,7-ДИАМИНОГЕПТАНОВОЙ И 2,8-ДИАМИНООКТАНОВОЙ КИСЛОТ

O. KIRRET, VIRGINIA ARRO, I. ARRO. NEW SYNTHESIS OF 2,7-DIAMINOHEPTANOIC AND 2,8-DIAMINOOKTANOIC ACID

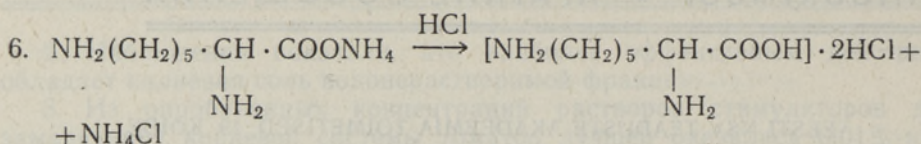
DL-2,7-diaminoheptaanhapet ehk homolüsiini on sünteesitud, kasutades erinevaid meetoodikaid ja lähteaineid [1, 2]. DL-2,8-diaminooktaanhapet on kirjanduse andmeil seni saanud ainult Seishi Takagi ja Kyozo Hayashi [3] nonaandihapest üle 8-aminooktaanhappe.

Käesoleva autorid kasutasid 2,7-diaminoheptaanhappe ja 2,8-diaminooktaanhappe sünteesimisel lähteainena vastavalt oktaandihapet ja nonaandihapet.

DL-2,7-diaminoheptaanhappe dihidrokloriidi sünteesiti järgneva skeemi kohaselt.

- $$\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH} + \text{EtOH} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{CH}_3$$
- $$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH} + \text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOAg} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOAg} + \text{Br}_2 \xrightarrow{t} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \text{Br} + \text{AgBr} + \text{CO}_2$$

$$\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \xrightarrow[t]{\text{HBr}} \text{Br}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{CH}_3$$
- $$\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH} + \text{Br}_2 \xrightarrow{P} \text{Br}(\text{CH}_2)_5 \cdot \underset{\text{Br}}{\text{CH}} \cdot \text{COOH}$$
- $$\text{Br}(\text{CH}_2)_5 \cdot \underset{\text{Br}}{\text{CH}} \cdot \text{COOH} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5 \cdot \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} \cdot \text{COONH}_4 + \text{NH}_4\text{Br}$$



2,7-dibromoheptaanhappe amiinimiseks kasutati kontsentreeritud ammooniumhüdrosiidi ja ammooniumkarbonaadi segu. 2,7-diaminoheptaanhappe saagis moodustas 86% teoreetilisest, arvestatud 2,7-dibromoheptaanhappe hulga järgi.

Sama meetodikat kasutati ka 2,8-diaminooktaanhappe saamiseks nonaandihapest lähtudes.

## Eksperimentaalne osa

### 1. Dikarboksüülhapete monoetülestrite süntees

Oktaandihappe ja nonaandihappe monoetülestrid saadi vastavalt dekaandihappe monoetülestri valmistamise eeskirjale [4]. Saadud toorproduktid rektifitseeriti vaakuumis ca 10 teoreetilise taldrikulise lahutusvõimega kolonni abil.

Oktaandihappe monoetülester: keemistemperatuur 161...167°/2 mm Hg; esterarv — määratud 287, arvutatud 279; happe % — määratud 22,7, arvutatud 22,3; saagis 49% teoreetilisest.

Nonaandihappe monoetülester: keemistemperatuur 179...180°/2 mm Hg; esterarv — määratud 268, arvutatud 259; happe % — määratud 21,2, arvutatud 20,8; saagis 32% teoreetilisest.

### 2. ω-bromokarboksüülhapete etülestrite süntees

7-bromoheptaanhappe ja 8-bromooktaanhappe etülestrid sünteesiti vastavalt H. Hunsdieckeri ja Cl. Hunsdieckeri poolt kirjeldatud meetodikale üle hõbedasoolade [5].

7-bromoheptaanhappe etülester: keemistemperatuur 76...80°/1 mm Hg;  $n_D^{20} = 1,4605$ ;  $D_4^{20} = 1,222$ ; broomi % — määratud 34,6, arvutatud 33,8; saagis 61%.

8-bromooktaanhappe etülester: keemistemperatuur 99...105°/1 mm Hg;  $n_D^{20} = 1,4638$ ;  $D_4^{20} = 1,191$ ; broomi % — määratud 31,9, arvutatud 31,9; saagis 71%.

### 3. ω-bromokarboksüülhapete süntees

7-bromoheptaanhappe ja 8-bromooktaanhappe valmistati vastavate etülestrite hüdrolüüsi abil 3%-lise broomvesiniku lahusega jää-äädikas [5].

7-bromoheptaanhappe: keemistemperatuur 131...134°/1 mm Hg; sulamistemperatuur 29°; saagis 80%.

8-bromooktaanhappe: keemistemperatuur 138...142°/1 mm Hg; sulamistemperatuur 36°; saagis 71%.

### 4. α, ω-dibromokarboksüülhapete süntees

2,7-dibromoheptaanhappe ja 2,8-dibromooktaanhappe süntees teostati Merchanti, Wickerti ja Marveli eeskirja kohaselt [6]. Saadud toorproduktid puhastati vaakuumdestillatsiooni teel.

2,7-dibromoheptaanhappe: keemistemperatuur 153...154°/1 mm Hg; broomi % — määratud 55,3, arvutatud 55,3; saagis 87,4%.

2,8-dibromooktaanhappe: keemistemperatuur 162...164°/1 mm Hg; broomi % — määratud 53,5, arvutatud 53,0; saagis 77,4%.

5.  $\alpha$ ,  $\omega$ -diaminohapete dihidrokloriidide süntees

2,7-diaminoheptaanhappe saamiseks kaaluti klaaskolbi 3 g 2,7-dibromoheptaanhapet, lisati 60 ml kontsentreeritud ammooniumhüdrokksiidi ja 10 g ammooniumkarbonaati, suleti kolb ning jäeti segu toatemperatuuril 30 ööpäevaks seisma. Pärast seda kontrolliti reaktsiooni kvantitatiivset toimumist. Selleks kanti reaktsioonisegu mõõtekolbi ja osast lahusest määrati argentomeetrilise tiitrimise abil vabanenud broom. Tulemused näitasid, et reaktsioon oli toimunud kvantitatiivselt. Ülejäänud lahust analüüsiti kahe-dimensioonilise paberkromatograafia abil [7]. Selgus, et reaktsiooni tulemusena on moodustunud praktiliselt individuaalne 2,7-diaminoheptaanhape vähese tsükliseerunud komponendiga.

2,7-diaminoheptaanhappe eraldamiseks aurutati lahus vaakuumis vesivannil kuivaks. Et tagada kogu  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  lagunemist, soojendati tahket jääki vaakuumis keeval vesivannil veel 4 tundi. Seejärel lisati 25 ml kontsentreeritud soolhapet, keedeti 6 tundi vesivannil ja aurutati uuesti vaakuumis vesivannil kokku. Saadud vahataoline aine lahustati kuumas absoluutses etanoolis, jahutati ja lisati segamisel 25 ml absoluutset eetrit, mille tulemusena sadestusid välja ammooniumbromiid ja ammooniumkloriid. Sade eraldati filtreerimisel. Lahusele lisati veel 50 ml absoluutset eetrit. Sadestus välja õlitaoline vedelik, mis seismisel paari tunni jooksul kristalliseerus. Saadud produkt eemaldati lahusest filtreerimise teel ja kuivatati.

DL-2,7-diaminoheptaanhappe dihidrokloriidi saagis oli 2 g ehk 86% teoreetilisest (arvutatuna 2,7-dibroomheptaanhappe hulgast lähtudes); sulamistemperatuur 260...262°; N % — arvutatud 12,0, määratud 12,3; C % — arvutatud 36,1, määratud 35,9; H % — arvutatud 7,73, määratud 7,91; O % — arvutatud 13,7, määratud 13,4.

Analoogiliselt sünteesiti ka 2,8-diaminooktaanhape. Reaktsioonil moodustus individuaalne DL-2,8-diaminooktaanhape. Pärast ümberkristalliseerimist eelnevalt kirjeldatud meetodika kohaselt saadi 2,1 g ehk 85% DL-diaminooktaanhappe dihidrokloriidi: sulamistemperatuur 226...229°, N % — arvutatud 11,4, määratud 11,6; C % — arvutatud 38,8, määratud 38,4; H % — arvutatud 8,10, määratud 8,32; O % — arvutatud 13,0, määratud 13,0.

## Kokkuvõte

2,7-dibromoheptaanhappe ja 2,8-dibroomooktaanhappe amiinimisel kontsentreeritud ammooniumhüdrokksiidi ja ammooniumkarbonaadiga saadakse suure saagisega vastavad diaminohapped.

## KIRJANDUS

1. Laren A. D. Mc., Knight C. A., J. Am. Chem. Soc., 73, 4478 (1951).
2. Takagi S., Hayashi K., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 7, 183 (1959); C. A., 54, 22389d (1960).
3. Takagi S., Hayashi K., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 7, 99—102 (1959); C. A., 54, 19516d (1960).
4. Синтезы органических препаратов, 2, 345 (1949).
5. Hunsdiecker Cl., Hunsdiecker H., Chem. Ber., 75, 291 (1942).
6. Merchant, Wickert, Marvel, J. Am. Chem. Soc., 49, 1830 (1927).
7. Hais S. M., Macek K., Handbuch der Papierchromatographie, Bd. I, Jena, 1958, lk. 412.