

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

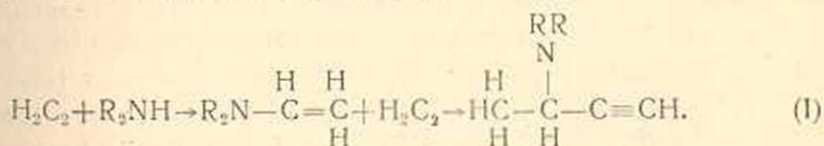
А. Т. Бабалян, Н. Г. Вартанян

Синтез некоторых бутиниламинов

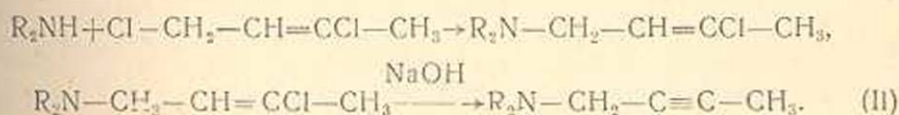
Ацетиленовые амины во многих отношениях представляют большой интерес. Первые представители этого ряда были получены дегидробромированием β - γ -дибромалкиламинов этилатом натрия [1]. В дальнейшем синтез этих соединений осуществлялся и по реакции Манниха взаимодействием аминов с муравьиным альдегидом и однозамещенными ацетиленами, как-то: фенилацетилен [2], винилацетилен [3], алкилацетилены и ацетиленовые спирты [4].

Конденсация самого ацетилена с муравьиным альдегидом и вторичными аминами производилась под давлением в присутствии катализаторов [5].

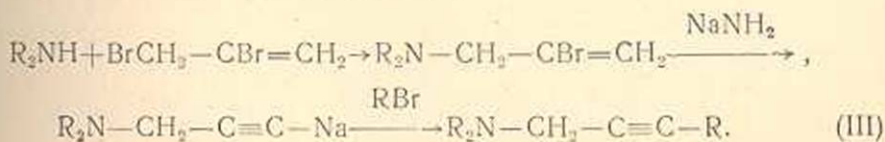
Непосредственная конденсация ацетилена с аминами осуществлялась под давлением в присутствии медного катализатора [6], по схеме:



Одним из авторов совместно с А. Г. Терзян [7] были синтезированы диалкиламинбутины дегидрохлорированием γ -хлоркротиламинов. Последние получались взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 со вторичными аминами:



Впоследствии Парселем и Полардом [8] был разработан в первой своей части аналогичный нашему, но более общий способ получения ацетиленовых аминов, по схеме:



В настоящей статье описываются получение дибутиниламина, трибутиниламина и дифенилбутиниламина по схеме (II).

В ранней работе одного из авторов, совместно с А. Григорян [9], изучалась реакция 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком как в отсутствии растворителя, так и в среде спирта, эфира и бензола. Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком независимо от нас изучал и Вихтерле [10]. Нами установлено, что эта реакция лучше всего происходит в водной среде. В концентрированном водном аммиаке при хорошем перемешивании реакция практически заканчивается уже через 3—4 часа. Конец реакции проверяется растворением пробы в соляной кислоте. В зависимости от количественного соотношения 1,3-дихлорбутена-2 к аммиаку получаются в различной степени алкилированные амины. Общий выход аминов 72—77% теоретического. Взаимодействие дифениламина с 1,3-дихлорбутеном-2 в отсутствии растворителя происходит с неудовлетворительным выходом (30—35%). В присутствии воды выход достигает 45%. Еще выше выход в спиртовой среде (60—62%). В присутствии водной щелочи взаимодействие дифениламина с 1,3-дихлорбутеном-2 не происходит. В результате получаем дифениламин обратно и 3-хлорбутен-2-ОЛ-1, т. е. продукт гидролиза 1,3-дихлорбутена-2.

Экспериментальная часть

1. *Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с водным раствором аммиака.* К 1125 мл 35% водного раствора аммиака добавлено 250 г 1,3-дихлорбутена-2. Смесь перемешивалась до окончания реакции. Последнее определялось растворением пробы в соляной кислоте. Продолжительность реакции 4 часа. Водный и аминный слои были отделены. Из водного слоя эфиром извлечено 22,05 г (10,45%) монохлорбутениламина. Затем к водному слою добавлена щелочь и экстракция повторена — получено 17,5 г (8,3%) γ -хлоркротиламина. Аминный слой высушен над едким кали и дважды перегнан в вакууме.

Получены фракции.

1. 130—140° (680 мм) 6,6 г — моно-(γ -хлоркротил)-амин — 3,1% т. пл. хлористоводородной соли [9, 10] 218°.
2. 105—116° (6 мм) 41,5 г — ди-(γ -хлоркротил)-амин — 21,4%, т. пл. хлористоводородной соли [10] 204—205°.
3. 140—153° (4,5 мм) 63,5 г — три-(γ -хлоркротил)-амин — 33,72%, т. пл. хлористоводородной соли [9, 10] 184—186°.

Общий выход составляет 76,9% теоретического.

2. *Дибутиниламин.* Смесь 39 г ди-(γ -хлоркротил)-амина, 28 г КОН и 60 мл (91%) спирта в течение 10 часов кипятилась на водяной бане с обратным холодильником. Выпавший осадок отфильтрован. После удаления растворителя продукт промыт водой, высушен и дважды перегнан в вакууме. Получено 22,3 г (91,8%) жидкости, кипящей при 79—81° (3 мм).

d_4^{20} 0,9361, n_D^{20} 1,4905. Найдено: MR_D 37,3978.

$C_8H_{11}N$ $\equiv$ 2. Вычислено: MR_D 38,739.

0,1113 г вещ.: 11,8 мл N_2 (17°, 682 мм). Найдено %: N 11,20. $C_8H_{11}N$.
Вычислено %: N 11,57.

*3. *Трибутилами́н*. Смесь 56,6 г три-(γ -хлоркротил)-амина, 60,3 г КОН и 100 мл (91%) спирта в течение 10 часов кипятилась на водяной бане с обратным холодильником. Выпавший осадок отфильтрован. После удаления растворителя продукт промыт водой, высушен и дважды перегнан в вакууме. Получено 31,05 г жидкости (89,58%), кипящей при 127–128° (3 мм).

d_4^{20} 0,9365, n_D^{20} 1,5112. Найдено: MR_D 55,36.

$C_{12}H_{18}N$ $\equiv$ 3. Вычислено: MR_D 55,55.

0,1099 г вещ.: 8,7 мл N_2 (19°, 668 мм). Найдено %: N 8,13. $C_{12}H_{18}N$.
Вычислено %: N 8,09.

4. *Дифенилхлорбутениламин*. Смесь 25 г 1,3-дихлорбутена-2, 68 г дифениламина и 20 мл спирта нагревалась на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 17 часов. Выпавший осадок отфильтрован. Т. пл. 174–176°, с солянокислым дифениламином не дает депрессии. После отгонки растворителя продукт дважды перегнан в вакууме. Получено 32 г жидкости (62,15%), кипящей при 170–172° (1,5 мм).

d_4^{20} 1,1314, n_D^{20} 1,6149. Найдено: MR_D 79,4

$C_{16}H_{16}NCl$ $\equiv$ 7. Вычислено: MR_D 78,75.

0,1143 г вещ.: 0,3134 г CO_2 0,0668 г H_2O . Найдено %: C 74,77. N 6,49. $C_{16}H_{16}NCl$. Вычислено %: C 74,57, N 6,21.

Смесь 17 г дифениламина, 12,5 г 1,3-дихлорбутена-2 и 20 мл воды время от времени перемешиваясь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 17 часов. Масляный слой перегнан в вакууме. Первая фракция 148–169° (1,5 мм) 5,25 г полностью закристаллизовалась, т. пл. 53–54°, в смеси с дифениламином не дает депрессии. Вторая фракция 175–180° (2,5 мм) 11,55 г жидкости n_D^{20} 1,6151—дифенил-(γ -хлоркротил)-амин (выход 45%). В водном слое титрацией найдено 56% теоретического количества хлористого водорода. Из воды получено также и небольшое количество кристаллов с т. пл. 173–175°; в смеси с солянокислым дифениламином не дает депрессии.

5. *Дифенилбутилами́н*. Смесь 12,9 г дифенил-(γ -хлоркротил)-амина, 3,4 г КОН, 10 мл полиэтиленгликоля нагревалась на голом огне в течение 2,5 часов. Выпавший осадок отфильтрован. Продукт промыт водой и дважды перегнан в вакууме. Получено 9,3 г (84%) кристаллического вещества с т. пл. 53–54° с т. кип. 167–168° (2,5 мм).

0,10778 г вещ.: 6,5 мл N_2 (16,5°, 680 мм). Найдено %: N 6,36.
0,01010 г вещ.: 6,4 мл N_2 (17°, 680 мм). Найдено %: N 6,46.
 $C_{16}H_{18}N$. Вычислено %: N 6,33.

Выводы

1. Взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с дифениламином впервые получен дифенил-(γ -хлоркритил)-амин.

2. Дегидрохлорированием соответствующих γ -хлоркритиламинов впервые получены дибутинил-, трибутинил- и дифенилбутиниламины.

Химический институт АН
Армянской ССР

Поступило 18 X 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Paal C., Hermann C. B. 22. 3090. (1889). Paal C., Heupel A. B. 24. 3045, (1891).
2. Mannich C., Chang. B. 66. 418. (1933).
3. Coffman D. D. Am. Chem. Soc. 51, 1978, (1935). Corothers, Du-Pont. Амер. пат. 2110. 199, (1938).
4. Jones E. R. H., Marszak I., Bader H. Chem. Soc. 1578, (1947).
5. Франц. пат. 839875 (1939). Амер. пат. 2273141 (1942). Англ. пат. 510904 (1948).
6. Gardner C., Kerrigan V., Rose L. D., Weedon B. C. L. chem. Soc. 780 (194).
7. Бабаян А. Т., Терзян А. Г. ДАН Армянской ССР, т. IX, № 3, 105, (1948.)
8. Parcell R. F., Pollard C. B. Am. Chem. Soc. 72, 6, 2485, (1950); 72, 7, 312 (1950).
9. Бабаян А. Т., Григорян А. А. ДАН Армянской ССР, т. VI, № 5, 143, (1947).
10. Wichterle O., Hudlicky. M. Ch. Abs. 4149. (1947).

Ա. Թ. Բաբայան, Ն. Գ. Վարդանյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ԲՈՒՏԻՆԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի սեռացիան ամիակի հետ՝ ջրային միջավայրում: Ստացվող մոնո-(γ -քլորկրոտիլ) — դի-(γ -քլորկրոտիլ) — և տրի-(γ -քլորկրոտիլ)-ամինների ընդհանուր հլուրդը հասնում է 72—77%-ի:

Դի-(γ -քլորկրոտիլ) — և տրի-(γ -քլորկրոտիլ)-ամինների գենիդրոքլորացմամբ ստացված են՝ դիբուտինիլամին — 91,80% հլուրդով և տրիբուտինիլամին — 89,50% հլուրդով:

1,3-դիքլորբուտեն-2-ի և դիֆենիլամինի փոխազդեցությամբ, ինչպես լուծիչի մեջ, այնպես էլ առանց նրան, ստացված է դիֆենիլ-(γ -քլորկրոտիլ)-ամին՝ առանց լուծիչի — 30—35%, սպիրտային լուծույթով — 60—62%, ջրայինում — 45% հլուրդով:

Դիֆենիլ-(γ -քլորկրոտիլ)-ամինի գենիդրոքլորացմամբ ստացված է դիֆենիլբուտինիլամին տեսականի 84% հլուրդով:

Ստացված միացություններից՝ դիբուտինիլամինը, տրիբուտինիլամինը, դիֆենիլքլորբուտինիլամինը և դիֆենիլբուտինիլամինը նկարագրվում են առաջին անգամ: