

О. Л. Миджоян

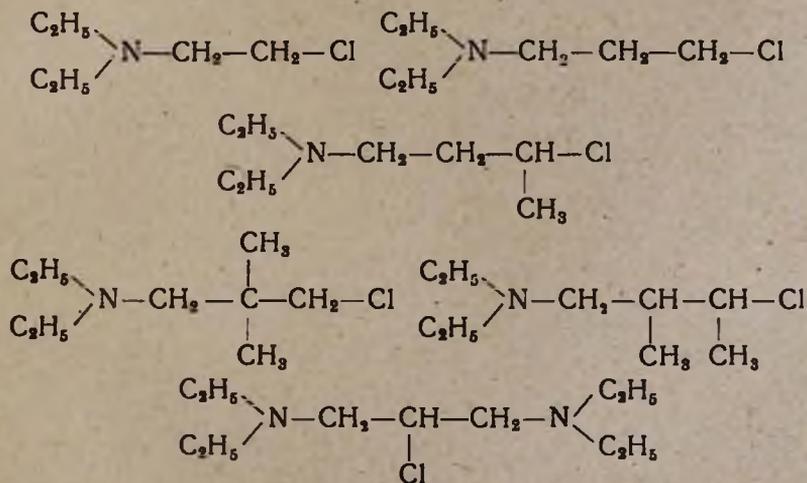
### Взаимодействие некоторых диалкиламиноалкилхлоридов с гексаметилентетрамином. Получение диэтилэтилендиамина

Как известно, одним из специальных методов получения первичных аминов является метод расщепления комплексных солей алкил- и аралкилгалогенидов, образующихся с гексаметилентетрамином.

Реакция взаимодействия гексаметилентетрамина с алкилгалогенидами (как нормального, так и изостроения) изучена довольно подробно. При этом было обнаружено, что алкилгалогениды жирного ряда с большим молекулярным весом также реагируют с гексаметилентетрамином с образованием комплексных солей, но тем медленнее, чем длиннее углеродная цепь, причем нормальные реагируют лучше, чем соединения изостроения [1].

Первичные амины жирноароматического ряда также были получены через комплексные соли галоидопроизводных с гексаметилентетрамином, как, например, фенилэтиламин [2], различные аминокетофеноны [3] и т. д.

С целью получения первично-третичных диаминов нами было исследовано взаимодействие диалкиламиноалкилхлоридов (как нормального, так и изостроения) с гексаметилентетрамином. Для изучения этой реакции были использованы нижеследующие диалкиламиноалкилхлориды:



При взаимодействии этих диалкиламиноалкилхлоридов с гексаметилентетрамином в среде хлороформа было обнаружено, что кроме

диэтиламиноэтилхлорида остальные как при комнатной температуре, так и при нагревании до  $100^{\circ}$  реагируют очень незначительно или вовсе не реагируют.

При расщеплении комплексной соли, полученной взаимодействием диэтиламиноэтилхлорида с гексаметилентетрамином, соляной кислотой и дальнейшей обработки солянокислой соли едкой щелочью образуется диэтилэтилендиамин с выходами от 50 до 75%. Полученный таким способом диамин конденсировался с хлорангидридом дифенилуксусной кислоты и этим путем был получен диэтиламиноэтиламид дифенилуксусной кислоты. Физико-химические константы диэтиламиноэтиламида дифенилуксусной кислоты и некоторых его солей вполне соответствуют константам тех же соединений, полученных из этилового эфира дифенилуксусной кислоты и диэтилэтилендиамина [4], синтезированного с помощью реакции Габриэля.

### Экспериментальная часть

#### Взаимодействие диэтиламиноэтилхлорида с гексаметилентетрамином

а) К раствору 27 г гексаметилентетрамина в 50 мл сухого хлороформа прибавлялось 27 г свежеперегнанного диэтиламиноэтилхлорида (диэтиламиноэтилхлорид был получен с 65%-ным выходом взаимодействием эквимолярных количеств его хлористоводородной соли с 50%-ным раствором едкого натра). Смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 24 часов; при этом вся масса затвердевала. После фильтрования остаток на фильтре промывался хлороформом. Высушенное на воздухе вещество имело т. пл.  $143-144^{\circ}$ . Выход 35 г или 63,6% от теории.

Найдено %: Cl 12,99

$C_{12}H_{20}N_6Cl$ . Вычислено %: Cl 12,88.

б) Смесь 30 г гексаметилентетрамина, 30 г диэтиламиноэтилхлорида и 50 мл сухого хлороформа кипятилась на водяной бане в течение 10 минут. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывался, промывался хлороформом и высушивался на воздухе. Выход комплексной соли 44 г или 89,2% от теории.

#### Получение диэтилэтилендиамина

а) К 35 г комплексной соли гексаметилентетрамина с диэтиламиноэтилхлоридом добавлялись 70 г 95%-ного этилового спирта и 50 г 36%-ной соляной кислоты. Смесь при этом разогревалась и расслаивалась с образованием белого осадка. Образовавшийся при этом метилендиэтиловый эфир отгонялся в смеси со спиртом. Выпавший после охлаждения хлористый аммоний отфильтровывался. К фильтрату добавлялись по 1/3 начальных количеств спирта и соляной кислоты и процесс отгонки повторялся.

В конце опыта остатки спирта, метилendiэтилового эфира и часть воды отгонялись в вакууме (35—40 мм). Остаток после охлаждения обрабатывался 50%-ным водным раствором едкого натра и экстрагировался тремя порциями эфира (по 30 мл каждая).

Соединенные эфирные экстракты высушивались над сухим едким натром, эфир отгонялся, а остаток перегонялся при 680 мм. Т. кип. 136—141°. Выход 10 г или 74,6% от теории;  $d_4^{20}$  0,8280,  $n_D^{20}$  1,4340; найдено  $MR_D$  36,59; вычислено 37,87.

Найдено %: С 61,87; Н 13,43; N 23,99  
 $C_6H_{16}N_2$ . Вычислено %: С 62,07; Н 13,79; N 24,14.

б) смесь 30 г гексаметилентетрамина. 30 г диэтиламиноэтилхлорида и 88 г 95%-ного этилового спирта кипятится в течение 10 минут, после чего добавлено 67 г 36%-ной соляной кислоты. Дальнейшая обработка проводилась как и в предыдущем опыте. Выход диэтилэтилендиамина 12,5 г или 51,17% от теории.

#### Диэтиламиноэтилаид дифенилуксусной кислоты

К раствору 10 г хлорангидрида дифенилуксусной кислоты в 25 мл абсолютного бензола, при охлаждении льдом и солью, прибавлялся раствор 6,6 г диэтилэтилендиамина в 25 мл абсолютного бензола. После прибавления смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение получаса и обрабатывалась насыщенным раствором карбоната калия. После высушивания раствора над сульфатом натрия и отгонки бензола остаток закристаллизовывался. Перекристаллизованное из бензина (т. кип. 70—80°) вещество имело т. пл. 93—94°.

### В ы в о д ы

1. Диалкиламиноалкилхлориды, подобно алкилгалогенидам алифатического ряда, в среде хлороформа реагируют с гексаметилентетрамином, образуя комплексные соли. Как и в случае алкилгалогенидов алифатического ряда, при удлинении и разветвлении углеродной цепи между хлором и азотом, в этом ряду реакция сильно замедляется.

2. Диэтиламиноэтилхлорид легко образует комплексную соль с гексаметилентетрамином как в среде хлороформа, так и в этиловом спирте.

3. Расщеплением комплексной соли диэтиламиноэтилхлорида с гексаметилентетрамином можно получить диэтилэтилендиамин с выходами порядка 50—75%.

## 2. Լ. ՄՈՅՈՒՄԵՆ

ՄԻ ՔԱՆԻ ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԼԿԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՇԵՔՍԱՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱ-  
ՄԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԴԻԷԹԻԼԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջնա-երրորդային դիամիտներ ստանալու նպատակով ուսումնասիր-  
վել է դիալկիլամինալկիլքլորիդների (ինչպես նորմալ, այնպես էլ իզո շղթա  
ունեցող) և հեքսամեթիլենտետրամինի փոխազդեցությունը:

Ինչպես ցույց են տալիս կատարված փորձերի տվյալները, դիալկիլա-  
մինալկիլքլորիդների, քլորի և ազոտի միջև ընկած անկյունային շղթայի  
ինչպես երկարացման, այնպես էլ հետագա ճյուղավորման դեպքերում  
հեքսամեթիլենտետրամինի հետ փոխազդեցության անկյան դանդաղում է:  
Ստացվող կոմպլեքսային աղերի առաջացումը նվազում է՝ համեմտելով աննշան  
քանակների:

Դիէթիլամինալկիլքլորիդը սովորական պայմաններում հեշտությամբ  
միանում է հեքսամեթիլենտետրամինի հետ քլորոֆորմի միջավայրում, առա-  
ջացնելով բյուրեղական կոմպլեքսային միացություն, որի աղաթթվային ճեղ-  
քումով ստացվում է դիէթիլէթիլենդիամին 50—70% ելքերով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Delepine, P. Joffeux, Ber. 31, 108 (1922).
2. E. Andre, C. Vernier, C. r. 193, 1192 (1931).
3. Mannich, Nahn, Ber. 44, 1542 (1911); Германский пат. 264.263, [C. 1913, II, 1179].
4. K. Meischer, W. Miesel, K. Hoffman, Американский пат. 2.009 [C. A. 29, 5993<sup>c</sup> (1935)].