

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXVI. СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ 1,4-ДИТРЕТИЧНЫХ И ВТОРИЧНО-ТРЕТИЧНЫХ ДИАМИНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ОБЩЕЙ ГРУППОЙ

А. Т. БАБАЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН
 и Д. В. ГРИГОРЯН

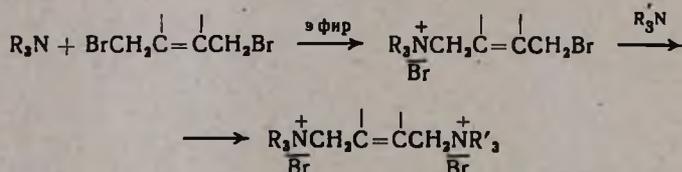
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 V 1971

Предложен синтез 1,4-дитретичных и вторично-третичных диаминов взаимодействием с вторичным или первичным амином моноаммониевой соли, полученной из дибромиды сопряженного диена и диалкил-(β-цианэтил)амин. Диамин выделяется после подщелочения реакционной смеси.

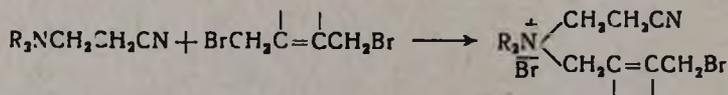
Табл. 2., библиограф. ссылок 3.

Взаимодействие эквимолекулярной смеси третичного амина и дибромиды сопряженного диена в абсолютном эфире приводит к соответствующим моноаммониевым солям [1]. Последние использованы нами в синтезе многофункциональных аммониевых соединений, в частности, несимметричных 1,4-диаммониевых солей [2].

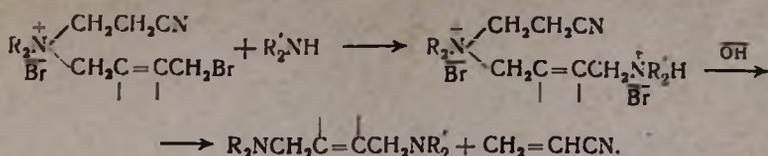


Получить несимметричные диамины последовательным введением в реакцию с дибромидом первичных или вторичных аминов не удалось. Пришлось прибегнуть к методике, ранее использованной нами в синтезе смешанных третичных аминов [3]:

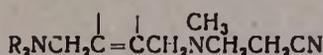
Взаимодействием эфирных растворов диалкил-(β-цианэтил)амин и дибромиды получается соответствующая моноаммониевая соль (табл. 1).



Последняя вводится в реакцию со спиртовым или водным раствором вторичного или первичного амина и продукт реакции подщелачивается:



Как видно из данных таблицы 2, при применении в качестве первичного амина, метиламина, в стадии отщепления акрилонитрила имеет место частичное цианэтилирование и наряду с вторично-третичным диамином образуется и дитретичный диамин (пр. 5,6 и 10,11).



В случае диамина, полученного из пиперилена, цианэтилирование вторичной аминогруппы не имеет места. По-видимому, это объясняется наличием метильной группы в α -положении к азоту (пр. 15).

Экспериментальная часть

Синтез моноаммониевых солей. К раствору 0,1 моля дибромида сопряженного диена в 150 мл абсолютного эфира или другого растворителя, в котором аммониевая соль не растворяется, при охлаждении водой прикапывается 0,1 моля диалкил (β -цианэтил) амина. Осевшая соль по мере выпадания фильтруется, сушится. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные моноаммониевые соли, полученные из дибромида 1,3 диена и диметил-(β -цианэтил)амина.

№	Строение	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
				N		Br	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
1.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} \end{array}$	100,0	117	8,80	8,97	25,84	25,62
2.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	78,8	119–120	8,85	8,58	24,72	24,54
3.	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Br} \end{array}$	80,0	147	8,80	8,58	24,78	24,54

Синтез диаминов. К раствору 0,05 моля моноаммониевой соли в метаноле или воде прибавляется 0,15 моля первичного или вторичного амина. После продолжительного стояния реакционная смесь подщелачивается и экстрагируется эфиром. Эфирный экстракт сушится, и после отгонки растворителя остаток перегоняется в вакууме. Результаты приведены в таблице 2.

№	Полученные амины	Выход, %	Т. кип., °С/мм	D ₂₀ ⁴	D ₄ ²⁰	Молекулярная формула	Анализ						Т. пл., °С
							С		Н		N		
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	96	114/56	1,4400	0,8056	C ₁₀ H ₂₂ N ₂	70,16	70,58	12,91	12,94	16,29	16,47	159
2	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	78	176—177/75	1,4375	0,8035	C ₁₄ H ₃₀ N ₂	74,91	74,33	12,88	13,27	12,35	12,39	126
3	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	67	113—115/13	1,4696	0,8765	C ₂₁ H ₃₂ N ₂	72,05	72,52	11,52	12,08	15,50	15,38	118
4	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ NHC ₂ H ₅	61	148—149/6	1,5642	0,9958	C ₁₂ H ₂₆ N ₂	75,31	75,78	9,75	9,47	14,73	14,73	96
5	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ NHC ₂ H ₅	55	54—55/4	1,4430	0,8203	C ₁₁ H ₂₀ N ₂	65,79	65,62	12,61	12,50	22,00	21,88	189
6	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ NCH ₂ CH ₂ CN	32	149—150/5	1,4759	0,9178	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	66,53	66,29	10,12	10,47	23,46	23,20	186
7	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	92	88—90/21	1,4390	0,7895	C ₁₁ H ₂₂ N ₂	72,06	71,73	13,15	13,04	14,98	15,21	162
8	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	92	138—140/20	1,4440	0,8476	C ₁₂ H ₂₂ N ₂	74,55	75,00	13,00	13,33	11,78	11,66	140
9	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ NHC ₂ H ₅	74	140/5	1,5530	0,9986	C ₁₂ H ₂₆ N ₂	75,70	76,47	9,76	9,80	14,03	13,72	136
10	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ NHC ₂ H ₅	60	35—36/2	1,4443	0,8245	C ₉ H ₁₈ N ₂	67,05	67,60	12,54	12,67	20,10	19,71	134
11	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ NCH ₂ CH ₂ CN	20	116/2	1,4649	0,9084	C ₁₁ H ₂₁ N ₂	67,21	67,73	10,90	10,77	21,77	21,53	168
12	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	88	73—74/10	1,4395	0,7995	C ₁₁ H ₂₂ N ₂	71,90	71,73	13,16	13,04	15,61	15,21	82
13	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	89	107—108/5	1,4437	0,8105	C ₁₂ H ₂₂ N ₂	75,41	75,00	13,13	13,33	11,25	11,66	68
14	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	97	112—113/15	1,4655	0,8624	C ₁₂ H ₂₂ N ₂	72,95	73,46	12,40	12,24	14,00	14,27	127
15	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ NHC ₂ H ₅	79	63—65/10	1,4415	0,8200	C ₉ H ₁₈ N ₂	66,21	65,78	12,95	12,67	20,00	19,71	81
16	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ NHC ₂ H ₅	82	189—191/20	1,5573	0,9990	C ₁₂ H ₂₆ N ₂	76,08	76,47	9,41	9,80	14,11	13,72	129

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXVI. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԶԶԱԳԵՑԱՄ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ, ՈՋ ՍԻՄԵՏՐԻԿ
1,4-ԿՐԿՆԱԿԻ-ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ-ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ և Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջարկված է 1,4-կրկնակի-երրորդային և երկրորդային-երրորդային դիամինների սինթեզի հետևյալ ուղին.

Զուգորդված դիենի դիբրոմիդից և դիալկիլ-(β -ցիանէթիլ)ամինից ստացված մոնոամոնիումային աղերը (աղ. 1) փոխազդեցության մեջ են դրվում երկրորդային կամ առաջնային ամինների հետ: Ռեակցիոն խառնուրդի հիմնայնացումից հետո անջատվում են դիամինները: Իբրև ելային ամիններ ծառայել են դիէթիլամինը, դիբուտիլամինը, պիպերիդինը, անիլինը և մեթիլամինը:

Արդյունքները քերված են 2 աղյուսակում, որից երևում է, որ իզոպրենի և բուտադիենի դիբրոմիդներից ստացված մոնոաղերը մեթիլամինով ամինացնելիս, ռեակցիայի արդյունքում փոքր քանակով ստացվում են նաև ցիանէթիլացման արդյունք հանդիսացող պրոդուկտներ (աղ. 2 փորձ 5, 6 և 10 11):

STUDIES ON AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

LXXXVI. SYNTHESIS OF NONSYMMETRICAL 1,4-DITERTIARY AND SECONDARY-TERTIARY DIAMINES WITH A COMMON UNSATURATED GROUP

A. T. BABAYAN, G. T. MARTIROSSIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN and D. V. GRIGORIAN

S u m m a r y

Synthesis of 1,4-ditertiary and secondary-tertiary diamines is proposed on the basis of the interaction of primary or secondary amines with the salts obtained from the dibromides of conjugated dienes and dialkyl-(β -cyanethyl)amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян. Арм. хим. ж., 25, 123 (1972 г.).
2. А. Х. Гюльназарян, Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).
3. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. А. Григорян. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 449 (1963).