

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ $\beta,\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

### XXVI. СИНТЕЗ АМИНОВ НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ БУТАДИЕНА-1,3 И ХЛОРОПРЕНА

Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, Н. Г. НОНЕЗЯН, М. И. БОШНЯКОВА и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 5 VI 1974

Изучено взаимодействие хлоридов бутадиена-1,3 [*транс*-1,4-дихлор-2-бутен (I) и 3,4-дихлор-1-бутен (II)] и хлоропрена [*транс*-1,2,4-трихлор-2-бутен (III) и смеси III с 3,3,4-трихлор-1-бутеном (IV) и 2,3,4-трихлор-1-бутеном (V)] с первичными и вторичными аминами.

Показано, что I и III со вторичными аминами образуют ожидаемые 1,4-дитретичные диамины, а с первичными—соответствующие линейно-растворимые полиамины, содержащие третичную аминогруппу и  $\beta,\gamma$ -кратную связь в главной полимерной цепи. II, IV и V под действием вторичных аминов подвергаются как дегидрохлорированию с образованием соответствующих диенов, так и аномальному нуклеофильному замещению, приводящему к 1,4-дитретичным диаминам.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Об использовании продуктов бромирования 1,3-диенов в синтезе аминов и аммониевых соединений имеются многочисленные сообщения.

Как ни странно, аминирование продуктов хлорирования бутадиена-1,3 и хлоропрена, являющихся многотоннажными промышленными продуктами, изучено далеко недостаточно. Имеется лишь статья Амундсена с сотр. [1], в которой авторы показали, что *транс*-1,4-дихлор-2-бутен с аммиаком и бутиламинол образует сшитые нерастворимые полимеры, а со вторичными аминами в среде бензола при соотношении амина с дихлоридом 2:1—1,4-бис-диалкиламино-2-бутены с выходами 50—60%.

Работая в области синтеза и превращений галогенидов 1,3-диенов, мы сочли целесообразным изучить взаимодействие продуктов хлорирования бутадиена [*транс*-1,4-дихлор-2-бутена (I), 3,4-дихлор-1-бутена (II)] и хлоропрена [*транс*-1,2,4-трихлор-2-бутена (III) и смеси III с 3,3,4-трихлор-1-бутеном (IV) и 2,3,4-трихлор-1-бутеном (V)] с первичными и вторичными аминами (табл. 1).

Дихлорид II под действием вторичных аминов подвергается как нуклеофильному отщеплению с образованием хлоропрена, так и нуклеофильному замещению с переносом реакционного центра.

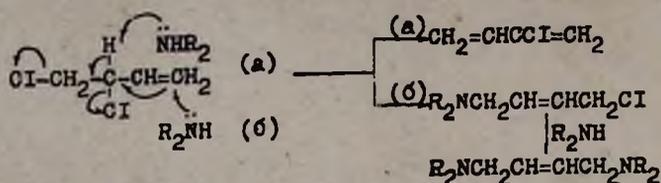


Таблица I

Взаимодействие изомерных дихлор- и трихлорбутенов со вторичными аминами

Исходные		Полученный диамин	Выход, %	Примечание
амин	хлорид			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	71,0	Пикрат, т. пл. 222—223° [2] Получено также 53% хлоропрена
	II	" "	41,5	
	III	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CCl-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80,0	
	Смесь III, IV, V*	" "	61,3	
	I	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	70,0	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	II	" "	35,3	Пикрат, т. пл. 156—157° [1] Получено также 52% хлоропрена [3, 4] **
	III	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CCl-CH <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	75,0	
	Смесь III, IV, V	" "	60,0	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NH	I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	83,3	Получено также 31% хлоропрена Пикрат, т. пл. 175° [3, 4]
	II	" "	46,4	
	III	(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH=CCl-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	82,7	
	Смесь III, IV, V	" "	67,5	

\* По данным ГЖХ, смесь изомерных трихлорбутенов имеет следующий состав: III — 44,6, IV — 29,9, V — 25,5%.

\*\* Выделено 20% полимера 2,3-дихлорбутадиена.

В продуктах реакции не обнаружено и следов 1,2-диаминов. При взаимодействии со вторичными аминами смеси изомерных трихлорбутенов, продуктов хлорирования хлоропрена состава: III—44,6 IV—29,9 и V—25,5%, получены 1,4-бис-диалкиламино-2-хлор-2-бутены с выходами 60—68%.

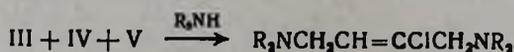


Таблица 2

Полиамины, полученные на основе 1,4-дихлор-2-бутена

R	Выход, %	Т. разм., °C	Анализ N, %		[η] в CHCl <sub>3</sub> , 20°C
			найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	82,1	вязкий	16,40	16,80	0,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63,9	вязкий	14,00	14,40	0,1
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72,1	вязкий	12,41	12,61	0,098
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	84,8	70—83	12,96	12,61	0,078
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72,0	вязкий	11,57	11,20	0,34*
<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72,0	вязкий	11,60	11,20	0,052
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	75,5	вязкий	9,34	9,27	0,07
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	77,1	вязкий	12,30	11,90	0,065
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	83,3	89—99	9,40	8,80	0,09
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	93,8	вязкий	12,49	12,38	0,12**

\* Молекулярный вес 46000 (определен методом комбинационного рассеяния света).

\*\* В метаноле.

Изучение взаимодействия I и III с первичными алифатическими аминами показало, что, вопреки [1], в зависимости от строения исходного амина основным или единственным направлением реакции является линейная поликонденсация, приводящая к линейно-растворимым полиаминам (табл. 2,3).

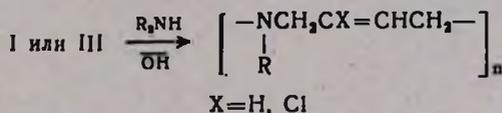


Таблица 3

Полиамины, полученные на основе 1,2,4-трихлор-2-бутена

R	Выход, %	Т. разм., °C	Анализ N, %		[η] в CHCl <sub>3</sub> , 20°C
			найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub> *	86,0	вязкий	11,8	11,8	0,16
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72,8	вязкий	12,31	12,72	0,18
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	84,1	вязкий	10,1	9,61	0,086
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	92,7	204—220	7,68	7,54	0,1
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	86,4	101—135	9,7	9,29	0,085
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	94,5	71—95	7,65	7,23	0,18
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> **	76,6	вязкий	9,12	9,12	0,09

\* Полимер высушен при комнатной температуре во избежание свивки.

\*\* [η] определена в CH<sub>3</sub>OH; получено также 16% сшитого полимера.

Полиамины представляют собой в основном вязкие вещества, хорошо растворимые в хлороформе, метаноле, бензоле. Большинство полиаминов хорошо растворяется и в горячей воде.

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие изомерных дихлор- и трихлорбутенов со вторичными аминами.* К 0,4 моля амина при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавлено 0,1 моля хлорида (в случае диметиламина в хлорид пропущен газообразный диметиламин, смесь перенесена в ампулу и оставлена в течение 2 суток). Смесь нагревалась на водяной бане 3 часа, затем была разбавлена небольшим количеством воды и подкислена соляной кислотой (в случае 3,4-дихлор-1-бутена из реакционной смеси на водяной бане отогнан образовавшийся хлоропрен). Из солянокислого раствора подщелочением и экстрагированием эфиром выделены аминные продукты реакции (табл. 1).

Идентичность аминов, полученных из I и II, III и смеси III, IV, V, доказана при помощи ГЖХ (хроматограф ЛХМ-8МД, детектор-катарметр, стальные колонки с ПДЭГС-10% по весу хроматона-Н, газ-носитель—гелий,  $l=2$  м,  $r=3$  ат) и отсутствием депрессии температуры плавления смеси пикратов.

Все синтезированные амины (за исключением 1,4-бис-пиперидино-2-хлор-2-бутена) описаны в [1—4].

1,4-бис-пиперидино-2-хлор-2-бутен: т. кип.  $121-122^{\circ}/4$  мм, т. пл.  $46,5-47^{\circ}$ . Найдено %: С 75,57; Н 11,86; N 12,97.  $C_{14}H_{26}N_2$ . Вычислено %: С 75,67; Н 11,71; N 12,61.

*Взаимодействие 1,4-дихлор-2-бутена и 1,2,4-трихлор-2-бутена с первичными алифатическими аминами.* К смеси 0,2 моля 10% водного раствора едкого натра и 0,1 моля амина при перемешивании в течение 20 мин. прикапано 0,1 моля дигалогенида. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение нескольких часов. Конец реакции определен по расходу взятой щелочи (титрованием). Полимерная масса декантирована, промыта несколько раз водой и растворена в хлороформе. Полимер выделен отгонкой хлороформа, промыт несколько раз эфиром и высушен в вакууме.

В случае растворимых в воде полиаминов водный слой отогнан досуха в вакууме. К остатку прибавлен метанол, хлористый натрий отфильтрован. Из фильтрата полимер выделен осаждением из эфира.

Характеристические вязкости полимеров определены при  $20^{\circ}$  модифицированным вискозиметром Уббелюде с висячим уровнем.

$\beta,\gamma$ -ՉՀԱԳԵՑԱՍ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXVI. 1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱԳՐԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

ժ. Գ. ԳԵԳԵԼԻԱՆ, Ն. Գ. ՆՈՆԵԶԻԱՆ, Մ. Ի. ԲՈՇՆՅԱԿՈՎԱ Լ Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ տրանս-1,4-դիքլոր-2-բուտենը և տրանս-1,2,4-տրիքլոր-2-բուտենը երկրորդային ամինների հետ գոյացնում են 1,4-երկերրորդային ամիններ, իսկ առաջնային ամինների դեպքում՝ գծային լուծելի պոլիմերներ, 3,4-դիքլոր-1-բուտենը, 3,3,4-տրիքլոր-1-բուտենը և 2,3,4-տրիքլոր-1-բուտենը երկրորդային ամինների հետ փոխազդելիս առաջացնում են համապատասխան դիեններ, ինչպես նաև անոմալ նուկլեոֆիլ տեղակալման արդյունքներ՝ 1,4-երկերրորդային ամիններ:

THE SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF  
 $\beta,\gamma$ -UNSATURATED AMINES

XXVI. THE SYNTHESIS OF AMINES ON THE BASIS OF CHLORINATED PRODUCTS OF 1,3-BUTADIENE AND CHLOROPRENE

Zh. G. GEGELIAN, N. G. NONEZIAN, M. I. BOSHPYAKOVA  
and G. T. MARTIROSIAN

The interaction of trans-1,4-dichlorobutene-2 (I), 3,4-dichlorobutene-1 (II), trans-1,2,4-trichlorobutene-1 (III) and the mixture of 3,3,4-trichlorobutene-1 (IV) and 2,3,4-trichlorobutene-1 (V) with primary and secondary amines have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malenttacht, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
2. R. Willstater, H. Wirth, Ber., 4, 537 (1913).
3. В. О. Бабаян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).
4. Ж. Г. Гегелян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 464 (1974).