

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXIX. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,4-ДИАЛКИЛАМИНО-2-АЛКЕНОВ

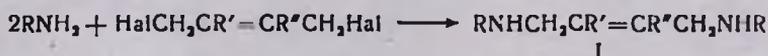
Н. Г. НОНЕЗЯН, Н. М. ДАВТЯН, С. А. ОГАНЕСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

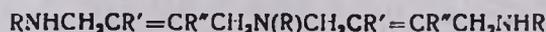
Поступило 8 VIII 1975

Взаимодействие *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с первичными аминами в зависимости от условий реакции приводит либо к сшитым полимерам [1], либо к линейно-растворимым олигомерным полиаминам [2]. При этом ожидаемые диамины вовсе не образуются или получают с низкими выходами.

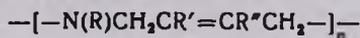
С целью синтеза 1,4-диалкиламино-2-алкенов нами изучено взаимодействие *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с первичными аминами при соотношениях амина к галогениду 20—5:1. Установлено, что в зависимости от условий и соотношения реагентов можно направить реакцию в основном в сторону образования 1,4-диалкиламино-2-алкенов I (табл.).



В качестве побочных продуктов в отдельных случаях нами выделены также и более высококипящие амины (10%), которые, по данным элементного анализа и титрации, являются триаминами строения



Кроме этого, уменьшением отношения амин: галогенид были получены олигомерные полиамины строения



Экспериментальная часть

1,4-Диметиламино-2-алкены. К 0,1 моля охлажденного до -15° метиламина при непрерывном перемешивании медленно прикапывается 0,05 моля *транс*-1,4-дигалоген-2-алкена. Через 8 час. температура реакционной смеси повышается до комнатной. На следующий день подщелочением получены продукты реакции (табл.). В случае 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена получен также с 12% выходом триамин с т. кип. $160-163^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5118, d_4^{20} 1,0953. Найдено %: N 16,29. $C_{11}H_{21}Cl_2N_3$. Вычислено %: N 15,79. M по титрации 270, вычислено 266.

1,4-Диалкиламино-2-алкены I

Таблица

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁸	N, %		M	
							найдено	вычислено	по титр.	вычислено
CH ₃	H	H	82,4	177—178/680	1,4661	0,8673	24,05	24,56	116	114
CH ₃	H	CH ₃	46,8	62—63/7	1,4709	0,8946	21,36	21,87	130	128
CH ₃	H	Cl	45,7	68—69/1	1,4875	1,0362	18,67	18,80	150	148,5
CH ₃	Cl	Cl	46,0	78—80/3	1,1888	1,5072	15,25	15,30	188	183
вт. C ₄ H ₉	H	H	72,0	105/3	1,4575	0,84	13,97	14,14	200	198
вт. C ₄ H ₉	H	CH ₃	64,0	102—104/2	1,4594	0,8401	13,00	13,20	214	212
вт. C ₄ H ₉	H	Cl	73,4	106—108/1,5	1,4711	0,9425	12,00	12,04	234	232,5
вт. C ₄ H ₉	Cl	Cl	80,0	115—116/1,5	1,4815	1,0342	10,23	10,47	270	267
трет. C ₄ H ₉	H	H	72,0	86—87/1,5	1,4521	0,8296	13,93	14,14	200	198
трет. C ₄ H ₉	H	CH ₃	61,2	91—92/2	1,4553	0,8256	12,99	13,20	214	212
трет. C ₄ H ₉	H	Cl	70,6	99—100/1,5	1,4521	0,9347	11,85	12,04	236	232,5
трет. C ₄ H ₉	Cl	Cl	72,6	105—106/1,5	1,4785	1,0129	10,31	10,47	268	267
C ₆ H ₅	H	H	71,4	204—205/1	—	—	11,50	11,86	не титруется	
C ₆ H ₅	H	CH ₃	55,4	104—105/1,5	—	—	10,9	11,11	—	
C ₆ H ₅	H	Cl	41,8	226—228/2	—	—	10,5	10,35	—	
C ₆ H ₅	Cl	Cl	71,6	225/1	—	—	8,85	9,12	—	

1,4-Ди(втор)бутиламино-2-алкены или 1,4-ди(трет)бутиламино-2-алкены. К 0,5 моля трет. бутиламина или 2-аминобутана при непрерывном перемешивании прикапывается 0,05 моля *транс*-1,4-дигалоген-2-алкена так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30—40°. После 72-часовой выдержки отгоняется избыток исходного амина, остаток обрабатывается щелочью, экстрагируется эфиром, сушится над едким кали и перегоняется (табл.).

1,4-Дифениламино-2-алкены. К 0,75 моля анилина при непрерывном перемешивании прикапывается 0,05 моля *транс*-1,4-дигалоген-2-алкена. Реакционная смесь оставляется при комнатной температуре 96 час. Галловодородная соль анилина отфильтровывается. Из фильтрата перегонкой получается соответствующий диамин (табл.).

Индивидуальность полученных 1,4-диалкиламино-2-алкенов доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7—2,1 л/час, длина колонки 2 м, температура 170—290°, твердая фаза—ПДЭГС 10% на хроматоне-Н).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentlachi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
2. Г. Т. Мартирисян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 691 (1974), Г. Т. Мартирисян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 609 (1974); Ж. Г. Гегелян, Н. Г. Нонезян, М. И. Бошнякова, Г. Т. Мартирисян, Арм. хим. ж., 28, 107, (1975); Н. Г. Нонезян, Г. Т. Мартирисян, Арм. хим. ж., 27, 983 (1974).