ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ARMENIAN SSR
VI 1947 5

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян и А. А. Григорян

Реакция 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком и дибутиламином

(Представлено С. П. Гамбаряном 24 XII 1946)

В качестве исходного продукта для синтеза непредельных галоидосодержащих аминов нами был использован 1,3-дихлорбутен-2.

Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком как без растворителя, так и в растворе бензола или эфира происходит очень медленно. В спиртовом растворе, благодаря прекрасной растворимости аммиака и дихлорбутена, реакция происходит быстро и практически заканчивается в течение нескольких часов. При этом, в зависимости от условий, образуются в различной степени алкилированные амины. Так, например, при пропускании аммиака через спиртовый раствор дихлорбутена образуется в основном три(3-хлорбутен-2-ил)-амин. При медленном же приливании 1,3-дихлорбутена-2 в охлаждаемый льдом насыщенный спиртовый раствор аммиака, при одновременном пропускании сильного тока аммиака, наряду с три(3-хлорбутенил)-амином образуется также значительное количество первичного 3-хлорбутениламина.

Первичный амин получается в виде хлоргидрата, выпадающего после отгонки растворителя (спирта), а третичный амин получается в свободном виде.

1,3-Дихлорбутен-2, повидимому, полностью вступает в реакцию. В тех опытах, где в основном образуется третичный амин, который получается не в виде хлоргидрата, а в виде свободного амина, количество выделившегося хлористого аммония бывает почти теоретическое: около 95%. В тех же опытах, где по условиям реакции имеет место образование значительного количества чешуйчатых кристаллов, являющихся хлоргидратом первичного и отчасти вторичного амина, количество хлористого водорода, связанного в этих кристаллах и количество хлористого водорода в выпавшем хлористом аммонии, в сумме составляют опять таки почти 100% от взятого количества дихлорбутена. В то же время, повидимому, при очистке и перегонках мы теряем значительную часть аминов, поэтому выхода колеблются от 45 до 75% теоретического.

Была изучена также реакция 1,3-дихлорбутена-2 с дибутиламином. В результате был получен дибутил-хлорбутениламин с выходом около 70% теоретического.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ. 1. *Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком в среде этилового спирта.* а) В 625 *мл* винного спирта было заранее растворено 203 *г* (12 молей) аммиака. При охлаждении льдом и пропускании аммиака прибавлено 125 *г* (1 моль) 1,3-дихлорбутена-2. Опыт длился 3 часа. Первые два часа реакционная смесь охлаждалась льдом, затем 1 час водой комнатной температуры.

Было получено 20 *г* чистого хлористого аммония (37% теоретического). По отгонке спирта остаток 120 *г* закристаллизовался. Остаток обработали 40% водным раствором едкого натра. Аминный слой отделили, высушили над сернокислым натрием и перегнали в вакууме.

1. до 45° (30 *мм*)—2,8 *г*; 2. 45—55° (15 *мм*)—10,2 *г*;
3. 120—150° (10 *мм*) —27,6 *г*; 4. 179—181° (20 *мм*) —20,5 *г*;
5. Остаток—12 *г*.

Соединенные первая и вторая фракции были вторично перегнаны без вакуума.

Основная фракция 135° (680 *мм*) d_4^{20} 1,0476

n_D^{20} 1,4789 найдено MR_D 28,526.

C_4H_8NCl | вычислено MR_D 28,494.

С нитропрусидом натрия и ацетоном дает темно-синее окрашивание. При действии эфирного раствора хлористого водорода образуются белоснежные чешуйчатые кристаллы с т. пл. 218°.

Определение процента ионизирующегося хлора в хлоргидрате.

0,5123 *г* вещества, 0,5118 *г* AgCl, % Cl 24,7.

C_4H_8NCl. HCl вычислено % Cl 25.

Третья фракция 27,6 *г* была снова двукратно перегнана в вакууме. В результате получено вещество со следующими свойствами:

т. к. 126—126,5° (5 *мм*) d_4^{20} 1,1015; n_D^{20} 1,4979. Найдено MR_D 51,597.

$C_8H_{13}NCl_2$ | вычислено MR_D 51,543. С нитропрусидом натрия и ацетоном дает синее окрашивание. С эфирным раствором .хлористого водорода образует кристаллический хлоргидрат.

Определение процента ионизирущегося хлора в хлоргидрате:

0,4562 *г* вещества. 0,2885 *г* AgCl; % Cl 15,66.

$C_8H_{13}NCl_2$. HCl вычислено % Cl 15,4.

Четвертая фракция 179—181° (20 *мм*) была снова дважды перегнана в вакууме.

В основном перегналось при 165—167° (8 *мм*).

n_D^{20} 1,5086 d_4^{20} 1,1260 найдено MR_D 74,813. $C_{12}H_{19}NCl_3$ | вычислено

MR_D 74,756. При взаимодействии с эфирным раствором хлористого водорода выпадает хлоргидрат с т. пл. 176°.

Определение ионизирующегося хлора в хлоргидрате.

0,3234 *г* вещества. 0,1486 *г* AgCl, % Cl 11,45.

$C_{13}H_{18}NCl_3$. HCl вычислено % Cl 11,13.

б) Через раствор 63 *г* 1,3-дихлорбутена-2 в 200 *мл* винного спирта, подогреваемый на водяной бане (40—50°), пропускали в течение трех рабочих дней медленный ток аммиака. После первых пяти часов пропускания аммиака осело большое количество хлористого аммония. К концу третьего дня выпавшие кристаллы отделили отсасыванием. Получено было 25 *г* совершенно чистого хлористого аммония, что составляет 93,5% теоретического. Фильтрат был отогнан. После отгонки спирта осталось 41,7 *г* вещества. После двух перегонок, в вакууме, получено:

до 120° (20 *мм*) —3,5 *г*; 120—170° (25 *мм*) —1,6 *г*;

170° (25 *мм*)—10,2 *г*; 170—175° (25 *мм*)—14,5 *г*;

Остаток—1,6 *г*.

Третья и четвертая фракции 170—175° (25 *мм*) 24,7 *г* (55% теоретического) представляют три-3-(хлорбутенил)-амин.

2. *Реакция 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком в среде эфира.* В 100 *мл* эфира было растворено 69,5 *г* (61 *мл*) 1,3-дихлорбутена-2 т. к. 125—126,5° (680 *мм*). В течение девяти рабочих дней пропускался медленный ток аммиака. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане. Всего за девять дней образовалось 19,5 *г* хлористого аммония —67% теоретического. Фильтрат обработали раствором едкого натра. Амин отделили, высушили, отогнали. После двух перегонок в вакууме получено 16 *г* (34% теоретического) три-хлорбутенил-амина, перегоняющегося при 148—150° (3—4 *мм*).

3. *Реакция 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком в среде бензола.* Бензола 30 *г*, дихлорбутена 133 *г*. При нагревании на водяной бане, в течение пяти рабочих дней пропускался аммиак. Реакционная смесь окрасилась в кирпичный цвет. Получено 36,5 *г* чистого хлористого аммония, 68% теоретического. Обратно получено 33 *г* не вошедшего в реакцию 1,3-дихлорбутена-2. Получено 31,1 *г* (41,5% теоретического) амина, кипящего при 165—167° (16 *мм*).

При стоянии амин желтеет и выпадают кристаллы с т. пл. 197—200°, ближе пока не изученные. Кристаллы эти не растворимы в ксилоле, бензоле, бензине, частично растворимы в хлорбензоле, хорошо растворимы в хлороформе. В воде растворимы, при прибавлении щелочи дают эмульсию.

4. *Реакция дибутиламина с 1,3 дихлорбутеном-2.* Смесь из 100 *мл* спирта, 33 *г* (0,256 молей) дибутиламина и 16 *г* (0,128 молей) 1,3-дихлорбутена-2, в течение двух рабочих дней подогревалась на водяной бане (40—50°). После отгонки спирта выпали кристаллы (24 *г*). Фильтрат отогнан в вакууме.

138—139° (35 *мм*)—13,5 *г*—48% теоретического.

n_D^{18} 1.458 n_D^{20} 1.4563 d_4^{20} 0,9007 найдено MR_D 65,74

$C_{12}H_{24}ClN$ вычислено MR_D 65,956.

Определение ионизирующегося хлора в хлоргидрате.

0,2832 г вещества. 0,1704 г AgCl % Cl—14,9

$C_{12}H_{24}ClN.HCl$ вычислено % Cl—14,4.

Кристаллы (24 г), выпавшие после отгонки спирта, представляли смесь дибутиламинхлоргидрата и дибутилхлорбутениламинхлоргидрата. Обработали их 40% раствором едкого натра, отделили аминовый слой, высушили, отогнали.

I. 150—160° (680 мм) 8,9 г (дибутиламин)

II. 135—140° (35 мм) 6,2 г 22,3% (дибутилхлорбутениламин)

n_D^{20}—1,4562. d_4^{20} 0,9007.

Определение хлора в хлоргидрате, полученном из первой фракции

0,2124 г вещества. 0,1900 г AgCl, %Cl 22,14.

$C_8H_{19}N.HCl$ вычислено Cl % 22,00.

Выводы: 1. Взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком получены хлорбутениламины.

2. В зависимости от условий реакции получаются в различной степени алкилированные амины.

3. Взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с дибутиламином получен дибутилхлорбутениламин.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1946. ноябрь.

Ա. Թ. ԲԱԲԱՑԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

1,3-Դիքլորբուտեն-2-ի ռեակցիան ամիակի եվ դիբուտիլամինի հետ

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի ռեակցիան ամիակի հետ պանապան լուծիչներում և առանց լուծիչի։ Ստացված են համապատասխան առաջնային, երկրորդային և երրորդային քլորբուտենիլամինները, որոնց հարաբերական քանակությունները կախված են ռեակցիայի պայմաններից։

Դիբուտիլամինի հետ ստացված է դիբուտիլքլորբուտենիլամին։

A. Th. Babayan and A. A. Grigorian

The Reaction of 1,3-Dichlorobutene-2 with Ammoniac and Dibutilamine

The reaction of 1,3-dichlorobutene-2 with ammoniac both in the presence and absence of different solvents has been studied. Corresponding amounts of primary, secondary and tertiary chlorobutenylamins have been obtained. relative quantities of which depend on the conditions of the reaction.

Dibutylchlorobutenylamin has been yielded simultaneously with dibutylamine.