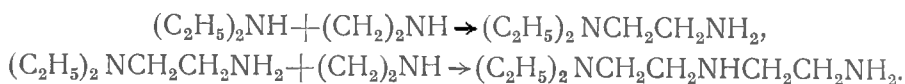


Г. И. БРАЗ и В. А. СКОРОДУМОВ

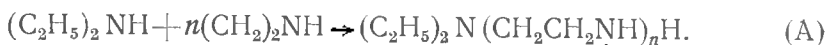
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭТИЛЕНИМИНА С АМИНАМИ

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 5 VII 1947)

Недавно мы сообщали ⁽¹⁾, что этиленимин довольно гладко реагирует с диэтиламином при нагревании в спиртовом растворе под давлением или в водном растворе при кипячении в присутствии и HCl, образуя N,N-диэтилэтилендиамин и N,N-диэтил-N'-β-аминоэтилэтилендиамин, наряду с которыми получают вышекипящие полиамины:



В общем виде этот процесс был выражен схемой



В дальнейшем оказалось, что при значительном упрощении условий проведения и обработки опыта аналогичных результатов можно достигнуть путем кипячения исходных продуктов в среде абсолютного спирта в присутствии 3 М % HCl (в расчете на этиленимин), причем вместо HCl примерно с одинаковым успехом можно пользоваться HBr, H₂SO₄ или P₂O₅. Выход N,N-диэтилэтилендиамина составляет в этом случае 28—34% от теории *, а N,N-диэтил-N'-β-аминоэтилэтилендиамина — около 20%. Наряду с этими соединениями и здесь получают вышекипящие полиамины. Ортофосфорная и ледяная уксусная кислоты также способны катализировать процесс, но дают более низкие выходы. Что касается выбора среды для ведения реакции, то применение вместо абсолютного — 96° спирта или метанола не вызывает существенных различий. При проведении реакции в тех же условиях, но в среде бензола — растворителя с низкой диэлектрической постоянной — удается выделить только около 8% N, N-диэтилэтилендиамина; в реакционном сосуде остается значительное количество приставшего к стенкам бесцветного полутвердого вещества, представляющего скорее всего полимер этиленимина.

Пример. 14,6 г (0,2 М) диэтиламина и 0,3 г его солянокислой соли растворяют в 37 мл абс. этилового спирта, приливают 4,3 г (5,2 мл; 0,1 М) этиленимина и кипятят в колбе, соединенной с обратным холодильником, защищенным трубкой с натронной известью, в течение 11 час. При разгонке реакционного раствора получают 3,8 г (32,7%) N,N-диэтилэтилендиамина с т. кип. 84—90°/101 мм, 1,6 г (20,1%) N, N-диэтил-N'-β-аминоэтилэтилендиамина с т. кип. 115—120°/25 мм и 1,3 г фракции 65—130°/1,5 мм, являющейся смесью полиаминов. Остаток в колбе (вязкая бурая жидкость, растворимая в воде) весит около 1,5 г.

При дробной перегонке в вакууме собранной из ряда опытов фракции высших полиаминов был выделен погон с т. кип. 136—137°/9 мм —

* Выходы здесь и далее рассчитаны по этиленимину.

Амины, введенные в реакцию с этиленимином а)	Катализатор в М % к этиленимину	Выделенные соединения	Выход %	Т. кип. в °С	d_4^{20}
Диаллил-амин	конц. HCl 3 М %	$(CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 NCH_2 CH_2 NH_2$	33,2	79°/20 мм	0,8523
Диизоамил-амин	конц. H ₂ SO ₄ 1 М %	$(CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 NCH_2 CH_2 NH -$ $-CH_2 CH_2 NH_2$	19,7	119—120° при 11 мм	0,8988
		$(i-C_5H_{11})_2 NCH_2 CH_2 NH_2$	26,5	106—108° при 9 мм	0,8221
		$(i-C_5H_{11})_2 NCH_2 CH_2 NH -$ $-CH_2 CH_2 NH_2$	6,3	145—147° при 8 мм	0,8532
β-фенил-изо-пропил-амин	конц. HCl 3 М %	$C_6H_5 CH_2 CHNHCH_2 CH_2 NH_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CH_3$	22,1	135—136° при 10 мм	0,9626
Анилин	HCl в виде 3 М % C ₆ H ₅ NH ₂ ·HCl	C ₆ H ₅ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	13	150—153° при 19 мм б)	
Пиперидин	конц. H ₂ SO ₄ 1 М %	$CH_2 \begin{array}{c} \diagup CH_2CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup \end{array} NCH_2 CH_2 NH_2$	61	58—61° при 9 мм в)	
Морфолин	конц. H ₂ SO ₄ 1 М %	$CH_2 \begin{array}{c} \diagup CH_2CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup \end{array} NCH_2 CH_2 NH -$ $-CH_2 CH_2 NH_2$ ж)		104—105° при 4 мм	0,9378
		$O \begin{array}{c} \diagup CH_2CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup \end{array} NCH_2 CH_2 NH_2$	55	69—70° при 5,5 мм з)	
		$O \begin{array}{c} \diagup CH_2CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup \end{array} NCH_2 CH_2 NH -$ $-CH_2 CH_2 NH_2$ и)			

а) Условия проведения реакции этиленимина с аминами, указанными в таблице, те же, что и в нем реакции с диаллиламином, где растворителем служил абс. этиловый спирт.

б) Сульфат—т. разл. около 320° (опущено в прибор при 310°). Найдено %: S=11,26. Для

в) Браун (*) указал для N-фенилэтилендиамин т. кип. 142—144°/15 мм.

г) По Габриэлю (4) этот пикрат имеет т. разл. 179—180°. Бромгидрат плавится при 198—200°.

д) Винанс и Адкинс (5) указали для N-(β-аминоэтил)-пиперидина т. кип. 80—85°/22 мм.

е) Ван Альфен (6) дает для этого пикрата т. разл. 221°.

ж) Найдено %: C 63,37; H 12,11. Для C₉H₂₁N₃ вычислено %: C 63,09; H 12,36. Это вещество час-

з) По данным Халтквист и Норси (7) 4-(β-аминоэтил)-морфолин имеет т. кип. 121—123°/68 мм.

и) 4-[β-(β'-аминоэтил)-аминоэтил]-морфолин, собранный при 120—122°/4,5 мм, за недостатком числено %: N 24,27.

жидкость с уд. весом $d_4^{20} = 0,9085$. По данным анализа, эта фракция представляет тетрамин, т. е. продукт последовательного присоединения 3 М этиленимина к диэтиламину

Найдено %: N 27,76.
Для C₁₀H₂₆N₄. Вычислено %: N 27,71.

Непосредственным взаимодействием N,N-диэтилэтилендиамина с этиленимином в условиях, указанных в приведенном выше примере,

Таблица 1

n_D^{20}	Вычислено		Найдено		П и к р а т					
	MR_D	% N	MR_D	% N	Т. разл. °C	Ф о р м у л а	Вычислено %		Найдено %	
							С	Н	С	Н
1,4688	45,57	19,99	45,79	19,67	204—206	$C_{20}H_{22}O_{14}N_8$	40,12	3,71	39,54	3,32
1,4845	58,41	22,94	58,37	22,84	198—199	$C_{28}H_{30}O_{21}N_{12}$	38,61	3,47	38,46	3,59
1,4467	65,29	13,98	65,04	14,34	173—175	$C_{21}H_{34}O_{14}N_8$	43,75	5,20	43,0	5,55
1,4582	77,84	17,27	77,77	17,28	194—196	$C_{32}H_{12}O_{21}N_{12}$	41,27	4,55	41,21	4,81
1,5231	56,41	15,73	56,54	15,56						
					182—184 °					
					219,5—221 °)					
1,4831	52,52		52,60		204—205	$C_{27}H_{30}O_{21}N_{12}$	37,78	3,52	37,31	3,59
		21,54		21,59	229—230	$C_{18}H_{30}O_{15}N_8$	36,72	3,43	36,55	3,43
					235—236	$C_{26}H_{28}O_{22}N_{12}$	36,27	3,28	36,58	3,27

описанном выше примере. В качестве растворителя во всех случаях был взят метанол, за исключе-
 $C_{11}H_{18}N_2 \cdot H_2SO_4$ вычислено %: S=11,61.

что совпадает с данными Габриэля (*).

точно было уже описано [Брауном и сотр. (?).

вещества не мог быть получен в аналитически чистом виде. Найдено %: N 23,07. Для $C_8H_{12}ON_8$ вы-

в присутствии 3 М % HCl в виде конц. соляной кислоты, наряду с N, N-диэтил-N'-β-аминоэтилендиамином (38,3%) был получен тот же тетрамин (23,7%) с т. кип. 137—140°/10 мм, $d_4^{20} = 0,9078$, дающий после нитрозирования положительную реакцию Либермана. На этом основании, в соответствии со схемой (А) можно было приписать этому тетрамину строение I. Однако определение азота первичной аминогруппы по Ван Слайку дало 10,73 и 10,89% вместо 6,92%, вычисленных для соединения I, и 13,84% для соединения II.

Эти цифры показывают, что полученный нами тетрамин не является индивидуальным соединением и представляет смесь изомеров I и II:



Вполне аналогичным образом при взаимодействии этиленимина с β -оксиэтиламином в условиях приведенного выше примера в присутствии 3 М % солянокислого β -оксиэтиламина был получен с выходом 28,3% N- β -оксиэтилэтилендиамин. Т. кип. 128—132°/12 мм (²). Пикрат—т. разл. 218—219°.

Найдено %: С 34,54; Н 3,30.
Для $C_4H_{12}ON_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$. Вычислено %: С 34,15; Н 3,22.

Определение азота первичной аминогруппы в свободном основании по Ван Слайку дало 13,06% N вместо вычисленных 13,46%.

Наряду с N- β -оксиэтилэтилендиамином в результате реакции была также получена густая бесцветная жидкость с т. кип. 175—185°/10 мм, оказавшаяся по анализу продуктом взаимодействия 2 М этиленимина с β -оксиэтиламином.

Найдено %: С 48,81; Н 11,50; N 28,68.
Для $C_6H_{12}ON_3$. Вычислено %: С 48,93; Н 11,64; N 28,56.

Анализ по Ван Слайку показал, что и этот продукт, подобно тетрамину, о котором шла речь выше, представляет смесь изомеров III и IV, ибо найденное содержание азота первичной аминогруппы составило 13,70 и 13,88%, в то время как для изомера III вычисленная величина равна 9,52%, а для изомера IV 19,04%.



Таким образом, схема (А), изображающая взаимодействие этиленимина с аминами, должна быть дополнена в том смысле, что по мере присоединения этиленимина к амину и по мере одновременного появления в молекуле образующегося амина вторичной и первичной аминогруппы — в результате конкуренции между подвижным водородом обеих групп — дальнейшее присоединение этиленимина приводит к получению соединений как с прямой, так и с разветвленной цепью.

В табл. I сведены результаты, полученные при реакции этиленимина еще с некоторыми аминами различных рядов.

Приведенные в настоящей работе данные показывают, что этиленимин способен реагировать с разнообразными аминами как первичными, так и вторичными, обладающими, кроме того, различной силой основности. Эти данные показывают также, что введение β -аминоэтильной группы в амины посредством этиленимина может найти применение наряду с существующими методами, основанными, например, на синтезах с помощью β -бромэтилфталымидов или на восстановлении соответствующего замещенного ацетонитрила.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический
институт

Поступило
5 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Браз и В. А. Скородумов, ДАН, **55**, 319 (1947). ² J. Kitchen и С. В. Pollard, Chem. Abstr., **37**, 5945 (1943). ³ J. v. Braun, Ber., **70**, 986 (1937). ⁴ S. Gabriel, Ber., **38**, 645 (1905). ⁵ F. Winans and G. Adkins, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 4170 (1933). ⁶ J. van Alphen, Rec., **56**, 530 (1937); С., 1937. II, 1574. ⁷ J. v. Braun, O. Goll и F. Zobel, Ber., **59**, 940 (1926). ⁸ M. E. Hultquist and E. H. Northey, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 447 (1940).