

Г. И. БРАЗ и В. А. СКОРОДУМОВ

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭТИЛЕНИМИНА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ
АМИНАМИ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 19 VII 1946)

Как известно, этиленимин, подобно своему кислородному аналогу — окиси этилена, — способен ко многим реакциям присоединения, сопровождающимся размыканием трехчленного цикла. Так, при реакции с галоидоводородными кислотами этиленимин образует β -галоидэтиламина (¹), с сернистой кислотой — таурин (²), с сероводородом, в зависимости от условий, — β -аминоэтилмеркаптан или β, β' -диаминодиэтилсульфид (³). Эти процессы протекают чрезвычайно гладко и дают хорошие выходы соответствующих продуктов. Однако химические возможности этиленимина вскрыты еще отнюдь не полно, и в этой связи казалось интересным изучить взаимодействие этиленимина с аминами.

Уже первые опыты показали, что этиленимин реагирует здесь далеко не так легко. Например, нагревание этиленимина с диэтиламином в запаянной трубке при 110—120° в течение 3,5 часов не дало никаких результатов. Повторение опыта в тех же условиях в присутствии небольшого количества Naturcupfer C не изменило картины (⁴). Лишь по прибавлении нескольких капель воды удалось получить незначительное количество продукта, кипевшего выше 56°, т. е. температуры кипения исходных веществ, и только после того как смесь этиленимина и диэтиламина была прогрета в течение 11 часов в стальной бомбе на масляной бане при 170—180°, был выделен в количестве 4% от теории *N, N*-диэтилэтилендиамин. Заметно лучшие результаты дает введение в реакционную смесь небольших количеств хлористого водорода. Кипячение на водяной бане смеси этиленимина с диэтиламином в присутствии 3 мол. % солянокислого диэтиламина позволяет получить более значительные количества диэтилэтилендиамина, а при проведении реакции в запаянной трубке при более высокой температуре выход поднимается до 20%. При этом одновременно образуется значительное количество бесцветного полутвердого вещества, представляющего собой, очевидно, полимер этиленимина.

Приводим описание одного из стандартных опытов.

4,3 г этиленимина с т. кип. 55—56°, полученного (⁵) действием едкого кали на солянокислый β -хлорэтиламин, вносят в трубку для запаивания и прибавляют 0,33 г солянокислого диэтиламина и 14,6 г диэтиламина. Запаянную трубку помещают в завинчивающийся металлический футляр, погружают его на $\frac{1}{3}$ высоты в масляную баню и нагревают при 160—170° в течение 11 часов. По окончании реакции бесцветный прозрачный раствор сливают с полутвердой стекловидной массой, осевшей на дне и частично на стенках трубки, и фракционируют. Фракция 140—150° представляет собою диэтилэтилендиамин

(2,2 г); помимо того, получают фракцию 150—220° весом 0,8 г. Чистый *N, N*-диэтилендиамин кипит при 89°/115 мм. Пикрат его, полученный нами, имеет т. разложения 201—204°*. Так как Ristenpart⁽⁶⁾ указал для этого пикрата т. разложения 211°, наш пикрат был подвергнут анализу:

Найдено %: С 37,11, Н 3,96.
Для $C_6H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ вычислено %: С 37,6, Н 3,8.

Смешанная проба с пикратом, полученным из заведомого диэтилендиамин, перегнанного в пределах 145—145,5°, депрессии не дает: т. разложения 201—203°.

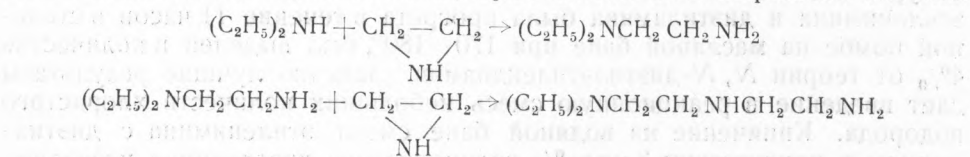
При взаимодействии этиленмина с дипропиламином, протекавшем в совершенно аналогичных условиях в присутствии 3 мол. % солянокислого дипропиламина, был получен с выходом около 10% *N, N*-пропилэтилендиамин, собранный в пределах 87—92°/29 мм. Чистый дипропилэтилендиамин имеет т. кип. 87—88°/29 мм, что вполне совпадает с данными Amundsen и Krantz⁽⁷⁾. $n_D^{20} = 1,4437$; $d_{15}^{15} = 0,8266$. Пикрат дипропилэтилендиамин — крупные прямоугольные пластинки; начинает изменяться при 190° и плавится с разложением при 192—193,5°.

Найдено %: С 39,83, Н 4,57, N 18,74.
Для $C_8H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ вычислено %: С 39,86, Н 4,3, N 18,6.

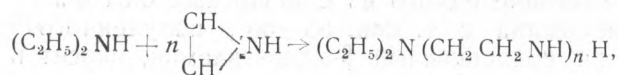
Точно таким же образом при реакции этиленмина с дибутиламином в присутствии 3 мол. % соляного дибутиламина был получен *N, N*-дибутилэтилендиамин с т. кип. 114—119°/28—30 мм. Чистый дибутилэтилендиамин кипит при 107°/21 мм⁽⁷⁾. $n_D^{20} = 1,4449$; $d_4^{20} = 0,8255$. Пикрат этого соединения начинает изменяться при 185° и разлагается при 187—190°.

Найдено %: С 42,06, Н 4,71, N 18,15.
Для $C_{10}H_{24}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ вычислено %: С 41,95, Н 4,76, N 17,77.

Гораздо более гладко протекает присоединение этиленмина к диэтиламину в абсолютном спиртовом растворе. Если нагревание такого раствора при температурах до 120° дает ничтожный результат, то в более жестких условиях здесь удается получить не только диэтилэтилендиамин, но также и еще не описанный *N, N*-диэтил-*N'*-β-аминоэтилендиамин, образование которых может быть выражено схемой:



Наряду с этими веществами получают и более высококипящие фракции, из которых, за недостатком материала, индивидуальные соединения пока не были выделены. Повидимому, эти фракции содержат полиамины, возникающие в результате дальнейшего взаимодействия уже названных замещенных этилендиаминов с этиленмином,



аналогично тому, как при взаимодействии диэтиламиноэтанола с окисью этилена образуются диэтиламиноэтиловые эфиры полиэтиленгликолей⁽⁸⁾.

* При определении т. разложения здесь и далее нагревание велось со скоростью около 10°/мин, и примерно за 30° до начала разложения устанавливалось на скорости около 4°/мин.

Интересно отметить, что в числе продуктов реакции в опытах, проводившихся в спиртовой среде, не удалось обнаружить аминоэтилового эфира, образования которого можно было бы ожидать⁽⁹⁾.

В стальную бомбу емкостью 150 мл с навинчивающейся крышкой, снабженной свинцовой прокладкой, помещают 4,3 г высушенного над натрием этиленимина, 14,6 г диэтиламина и 37 мл абс. спирта, почти полностью погружают бомбу в масляную баню и нагревают при 170—175° в течение 11 часов. Разгонка прозрачного желтого реакционного раствора дает фракции: I 75—85° 38 г; II 85—120° 1 г; III 82—87°/101—104 мм 3,6 г; IV 111—115°/21—24 мм 1,7 г и V 115—200°/21 мм 0,9 г. Остаток в колбе — темная вязкая жидкость, растворимая в воде. Фракция III представляет собою диэтилэтилендиамин, выход которого составляет 31% от теории, а фракция IV — *N,N*-диэтил-*N'*-β-аминоэтилэтилендиамин (21%). Чистый *N,N*-диэтил-*N'*-β-аминоэтилэтилендиамин кипит при 112—114°/24 мм. $n_D^{20} = 1,4629$; $d_4^{20} = 0,8761$. Найдено $MR_D = 50,04$; N 26,66%. Вычислено для $C_8H_{21}N_3$ $MR_D = 50,11$; N 26,39%. Легко растворим в воде и обычных органических растворителях. Пикрат его плавится с разложением при 204,5—205,5°.

Найдено %: C 36,81, H 3,67.

Для $C_8H_{21}N_3 \cdot 3C_6H_5N_3O_7$ вычислено %: C 36,87, H 3,57.

Присоединение этиленимина к диэтиламину может быть осуществлено и в водном растворе. Так, кипячение 0,1 моля этиленимина с 0,3 моля 33% водного раствора диэтиламина в течение 30 часов дает *N,N*-диэтилэтилендиамин⁽¹⁰⁾. Получаемые при этом результаты не отличаются от достигаемых в описанных выше опытах, проводимых без среды в присутствии небольшого количества хлористого водорода, хотя здесь и не наблюдается образования сколько-нибудь значительного количества полимера. Нами было найдено, что прибавление к реакционному раствору 3 мол. % соляной кислоты повышает выход диэтилэтилендиамина до 32% от теории, несмотря на то, что продолжительность кипячения сокращается до 11 часов. Если же количество соляной кислоты увеличить до 1 моля на моль этиленимина, то реакция протекает довольно гладко и, наряду с диэтилэтилендиамином (44%), удается выделить и *N,N*-диэтил-*N'*-β-аминоэтилэтилендиамин (12,6%).

Институт фармакологии,
токсикологии и химиотерапии

Поступило
19 VII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Gabriel, Ber., **21**, 1053 (1888); E. J. Masters, M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2710 (1942). ² S. Gabriel, Ber., **21**, 2667 (1888). ³ S. Gabriel, G. Eschenbach, Ber., **30**, 2497 (1897); E. J. Mills Jr., M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1177 (1940); A. H. Nathan, M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2363 (1941). ⁴ A. J. W. Headlee, A. R. Collett, C. L. Lazzell, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1066 (1933). ⁵ Г. И. Браз и Е. И. Воробьева, авт. свидетельство 60202. ⁶ E. Ristenpart, Ber., **29**, 2527 (1896). ⁷ L. H. Amundsen, K. W. Krantz, J. Am. Chem. Soc., **63**, 305 (1941). ⁸ W. H. Horne, R. L. Shriner, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2925 (1932). ⁹ G. V. Bachman, R. L. Mayhew, J. Org. Chem., **10**, 247 (1945). ¹⁰ Ам. патент 2318729.