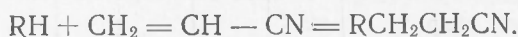


Е. А. ПОЖИЛЬЦОВА и член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ

ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЛЕЙ И ПОЛУЧЕНИЕ
ИЗ НИТРИЛОВ СООТВЕТСТВУЮЩИХ АМИНОВ

Нитрил акриловой кислоты под влиянием щелочных катализаторов легко взаимодействует с соединениями, содержащими подвижный водород. В результате получают различные нитрилы



В качестве компонентов, содержащих подвижный водород, различными исследователями брались спирты, одно-, двух- и многоатомные, кетоны, альдегиды, жирные нитросоединения, производные малонового и ацетоуксусного эфиров, фульвена, индена, флуорена, циклопентадиена, оксимы, амины и пр. Наиболее подробно реакция цианэтилирования была изучена Брусоном. Цианэтилированием аминов занимались А. П. Терентьев с сотр., Уитмор, Видерман, Бак (1).

Нами (2) было показано, что динитрилы жирных двухосновных кислот в зависимости от условий гидрирования над рэней-никелем могут восстанавливаться или до нитрила соответствующей аминокислоты или до диаминов.

Цианэтилирование гликолей и первичных аминов представляет большой интерес для получения суперполиамидов различных типов, так как

Таблица 1

Динитрил	Т. кип. в °/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Мол. вес	
				найд.	выч.	выч.	найд.
Ди (β-цианэтиловый) эфир O(CH ₂ -CH ₂ CN) ₂	142— 143/3	1,0027	1,4460	31,47	31,18	124	123
1,2-ди (β-цианэтокси)-этан (CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CN) ₂	162— 165/5	1,0980	1,4520	42,3	42,1	168	166,4
1,4-ди (β-цианэтокси)-бутан (CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CN) ₂	т. пл. 40—41	—	—	—	—	196	192,4
1,3-ди (β-цианэтокси)-бутан CNCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH(OCH ₂ CH ₂ CN)CH ₃	168— 171/2	1,0220	1,4490	51,43	51,3	196	191,2
2,3-ди (β-цианэтокси)-бутан CH ₃ CH(OCH ₂ CH ₂ CN)CH(OCH ₂ CH ₂ CN)CH ₃	т. пл. 53—54	—	—	—	—	196	192,6
Ди (β-цианэтиловый) эфир диэтиленгликоля (CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CN) ₂	205— 210/4	1,0982	1,4570	52,73	52,95	212	210,4
Ди (β-цианэтиловый) эфир триэтиленгликоля [CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ OCH ₂ CH ₂ CN] ₂	215— 225/4	1,0975	1,4607	63,85	63,82	256	251,8
Ди (β-цианэтил)-пропиламин CH ₃ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂	84—87/3	0,8772	1,4550	47,3	48,3	165	160
β-цианэтилпропиламин CNCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	74—76/3	0,8889	1,4390	33,12	33,30	112	108,5
Ди (β-цианэтил)-фениламин C ₆ H ₅ N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂	165— 167/6	0,9214	1,4508	58,3	57,6	—	—
β-цианэтилфениламин C ₆ H ₅ NHCH ₂ CH ₂ CN	151— 157/6	0,9480	1,4480	41,84	42,6	—	—

получающиеся при этом динитрилы могут быть переведены в двухосновные кислоты и восстановлены до диаминов.

С целью получения нового материала по реакции гидрирования динитрилов над рэней-никелем нами был синтезирован реакцией цианэтилирования с щелочными катализаторами ряд динитрилов из гликолей и аминов и проведено восстановление их над рэней-никелем. Константы полученных динитрилов приведены в табл. 1.

Восстановлением полученных динитрилов над рэней-никелем под давлением 100—120 атм. были получены соответствующие диамины. Свойства полученных диаминов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Диамин	Т. кип. в °/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Мол. вес		Т. пл. дробе- зонлы, произ- водн. в
				выч.	найд.	выч.	найд.	
Ди (γ-аминопропиловый) эфир $O(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$	92— 94/4	0,9819	1,4660	38,3	37,9	132	129,7	105— 110
Ди-1,2 (γ-аминопропокси)-этан $(CH_2OCH_2CH_2CH_2NH_2)_2$	99— 105/4	0,9904	1,4670	49,3	49,3	176	172,9	23—27
Ди-1,4 (γ-аминопропокси)-бутан $(CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2NH_2)_2$	125— 130/4	0,9324	1,4630	58,5	58,1	204	201,5	41—42
Ди-1,3 (γ-аминопропокси)-бутан $CH_3CH(OCH_2CH_2CH_2NH_2)-$ $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2NH_2$	118— 125/3	0,9618	1,4622	58,5	58,3	204	202,4	37,5— 38
Ди-2,3 (γ-аминопропокси)-бутан $CH_3-CH-O-CH_2CH_2CH_2NH_2$	125— 150/6	0,9380	1,4560	58,5	58,7	204	202	39,5— 40,5
Ди (γ-аминопропиловый) эфир диэти- ленгликоля $CH_2CH_2O(CH_2)_3NH_2$	108— 115/4	1,0110	1,4659	60,15	60,02	220	217	36,5— 37,5
Ди (γ-аминопропиловый) эфир три- этиленгликоля $NH_2(CH_2)_3O(CH_2)_2-O(CH_2)_2-$ $-O(CH_2)_2-O(CH_2)_3NH_2$	145— 155/4	1,0785	1,4610	71,03	71,08	274	268	37,5— 38
γγ'-диаминотрипропиламин $CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$	77— 78/3	0,8617	1,4480	54,5	53,7	173	172,1	—
Пропил-γ-аминопропиламин $CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$	55— 60/3	0,8437	1,4450	36,9	36,6	116	115	—
Ди (γ-аминопропил)-фениламин $C_6H_5N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$	75— 80/3	0,9607	1,4685	64,7	61,4	207	201	—
γ-аминопропилфениламин $C_6H_5NHCH_2CH_2CH_2NH_2$	67— 69/3	0,9106	1,4655	47,6	46,5	150	148	—

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 2, 1952, стр. 47. ² Б. А. Арбузов, Е. А. Пожилъ-цова, Изв. АН СССР, ОХН, 65 (1946).