

## УДОБНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Э. В. Ганин, В. Ф. Аникин, Г. Л. Камалов

Метил- и этиламин были получены Вюрцем путем щелочного гидролиза триалкилизоциануратов [1, 2]. Метод не нашел широкого применения, вероятно, вследствие того, что для получения высших триалкилизоциануратов необходимо использование цианата серебра [3]. В настоящее время, несмотря на значительно большую доступность триалкилизоциануратов [4, 5], для получения первичных аминов их также не используют. В современной литературе отмечают, что эти соединения очень устойчивы к нагреванию и действию большинства химических реагентов [6]. Авторы работы [7] наблюдали полную инертность триалкилизоциануратов при кислотном гидролизе и отнесли их к объектам, практически не пригодным для получения аминов. В статье [8] указано, что эфиры изоциануровой кислоты не гидролизуются при кипячении с водными растворами гидроксидов щелочных металлов.

Отсутствие в литературе единого мнения о пригодности триалкилизоциануратов для получения аминов и принципиальная простота метода, описанного Вюрцем, побудили нас к поиску условий превращения триалкилизоциануратов в первичные алифатические амины.

Мы установили, что первичные амины (бутил- — додецил-) легко и с хорошими выходами получают при нагревании соответствующих триалкилизоциануратов с гидроксидами щелочных или щелочноземельных металлов при 250—400° с одновременной отгонкой образующегося амина. Триалкилизоцианураты получали по [4] и использовали без предварительной очистки.

Титриметрический анализ аминов проводили по [9], хроматографический — на приборе ЛХМ-8М (катарометр, 7 %-ный диэтиленгликольсукцинат/целит 545, длина колонки 3 м).

### Синтез первичных алифатических аминов $RNH_2$

R	Гидроксид	Выход амина, %	R	Гидроксид	Выход амина, %
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	NaOH	62	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	Ca(OH) <sub>2</sub>	68
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	KOH	60	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	Ba(OH) <sub>2</sub>	70
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	NaOH	65	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	KOH	79
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	NaOH	77	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	NaOH	67
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	KOH	74			

*Первичные алифатические амины.* 1,2 моля цианата калия или натрия, 1 моль алкилбромиды и 200 мл диметилформамида кипятят 2 ч при перемешивании. По охлаждении до 100° добавляли 400 мл 20 %-ного водного раствора хлорида натрия. Органический слой отделяли и перегоняли с водяным паром. К остатку в колбе добавляли 4 моля гидроксида натрия или калия (или 2 моля гидроксида кальция или бария) и нагревали 1,5 ч при 250—400°, собирая отгоняющийся амин. Амин сушили гидроксидом натрия и перегоняли (таблица). Содержание основного вещества в продуктах 97—99%. Константы аминов соответствуют приведенным в [10].

1. Wurtz A. Memoire sur les ethers cyaniques et cyanuriques et sur la constitution des amides.— Annalen Chim. et Physique, 1854, sér. 3, 42, N 1, p. 43—70.
2. Вюрц А. Метиламин. Этиламин.— В кн.: Уроки новейшей химии. Киев, 1870. Т. 2, ч. III, органическая, с. 95—97.
3. Meyer V., Barbieri J., Forster F. Untersuchungen über Umlagerungen. III.— Ber. Dtsch. chem. Ges., 1877, 10, N 1, S. 130—137.
4. Пат. 3037979 (США). Process for manufacturing isocyanurate derivatives / К. Fukui, Н. Kitano.— Оpubл. 05.06.62.
5. Fukui K., Tanimoto F., Kitano H. The isocyanurates. II. A novel method of synthesizing trialkyl isocyanurates.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, 38, N 10, p. 1586—1589.

6. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов.— М.: Химия, 1968.— 134 с.
7. Нагасава А., Китано Х., Фукуи К. Новый синтетический путь к первичным аминам из алифатических галогенидов.— Нихон кагаку дзасси, 1966, 87, № 5, с. 485—488.
8. Китано Х., Танимото Ф. Химия производных циануровой и изоциануровой кислот.— Кагаку-но рэнки, 1971, 25, № 2, с. 135—143.
9. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Козарян И. А. Кислотно-основное титрование в неводных средах.— М.: Химия, 1967.— 192 с.
10. Справочник химика: В 6-ти т./Под ред. Б. П. Никольского.— Л.: Химия, 1971.— Т. 2. 1168 с.

Одесский государственный университет  
Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт мономеров, Одесса

Поступила 19.01.83

УДК 547.584.04:542.929.5

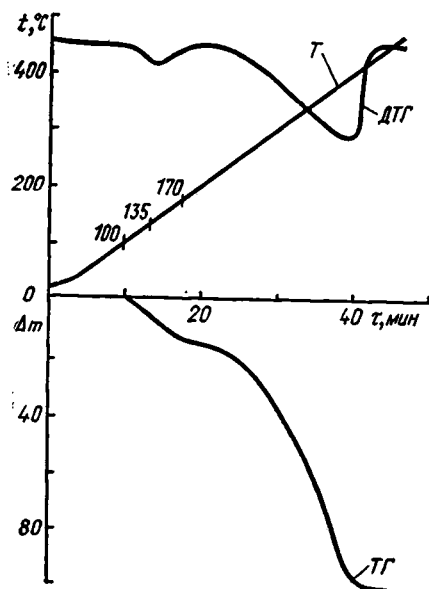
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-АЛКИЛФТАЛИМИДОВ С АМИНАМИ

Э. В. Ганин, В. И. Никитин, В. Ф. Аникин, Г. Л. Камалов

Известно, что взаимодействие N-замещенных фталимида с аминами в зависимости от природы заместителя может приводить к раскрытию имидного цикла с образованием амидов или к переимидированию [1].

В работе [2] показано, что метиламин является одним из мягких реагентов для снятия фталоильной группы при получении аминокислот; однако отмечено, что метиламин может быть вытеснен из N-метилфталимида этилендиамином при кипячении в спиртовом растворе. Последнее, вероятно, происходит вследствие смещения равновесия при нагревании в сторону образования более низкокипящего метиламина.

Развивая работы [3, 4], мы изучили эти реакции более подробно с целью найти условия смещения равновесия в направлении выделения



Термогравиметрическая диаграмма смеси N-бутилфталимида (1 моль) — цетиламина (1,5 моль). Навеска 180 мг,  $\Delta m$  — убыль веса, %.

амина из N-алкилфталимида. Был проведен термогравиметрический анализ смесей N-бутилфталимида с некоторыми аминами — додециламином, 2,2'-диаминодиэтиловым эфиром [5], гексаметилендиамином и цетиламином. Удовлетворительная картина получена только при использовании наиболее высококипящего цетиламина (рисунок). Пироллиз, кроме процесса полной утраты веса, заканчивающейся при 425°, характеризуется эффектом при 100—170° с максимумом при 135° (ДТГ). Судя по кривой ТГ, в этом интервале теряется 12 % веса (99 % от теории), что соответствует утрате бутиламина. В остальных случаях из-за недостаточно высокой температуры кипения аминов четкой картины утраты веса бутиламина не наблюдается. Тем не менее, при нагревании N-бутилфталимида с названными аминами при 170—200° в перегонном аппарате, бутиламин отгоняется с выходом 80—90 %, что при использовании доступного гексаметилендиамина позволяет предложить