

Т. КААЛ, Лилья ЛАХЕ, К. ЛЭЭТС

ОБ АЛКИЛИРОВАНИИ АМИНОВ ЛАВАНДУЛИЛХЛОРИДОМ

T. KAAL, Lijja LAHE, K. LÄÄTS. AMIINIDE ALKOLEERIMISEST LAVANDULÜÜLKLOORIIDIGA

T. KAAL, Lilya LAHE, K. LÄÄTS. ON ALKYLATION OF AMINES WITH LAVANDULYL CHLORIDE

Лавандулилхлорид (2,6-диметил-3-хлорметил-1,5-гептадиен) — один из компонентов смеси терпеновых хлоридов, образующихся при теломеризации изопрена с его гидрохлоридами [1]. В отличие от остальных изомерных хлоридов, он не вступает в реакцию омыления. Соответствующий спирт — ценное душистое вещество — может быть получен косвенным путем через магнийорганическое соединение [2]. Представляет интерес выяснение способности этого хлорида вступать в другие реакции нуклеофильного замещения. В настоящей работе изложены результаты изучения реакции лавандулилхлорида с некоторыми аминами.

Одним из аминов, сравнительно легко алкилируемых алкилгалогенидами, является моноэтаноламин. Реакция обычно проводится в кипящем этиловом или изопропиловом спирте [3, 4]. Нами для реакции с этаноламином был применен продукт омыления терпеновых хлоридов, содержащий лавандулилхлорид и терпеновые спирты. Последние играют роль растворителя, что позволяет также повысить температуру реакции (хлорпроизводные в обычных условиях мало реакционноспособны).

Этаноламин алкируется уже при кипячении в течение 1 ч с обратным холодильником (при $\approx 170^\circ\text{C}$). Сравнительно легко реагировал также бензиламин — реакция завершалась за 4 ч. С морфолином за 6 ч прореагировало около 40% амина. Анилин в реакцию не вступал. По-видимому, pK_B амина должен иметь величину не менее 5—6 (у этаноламина, бензиламина и морфолина она, соответственно, 4,6; 4,7; 5,6). Гидрохлорид образовавшегося алкилированного амина при действии избытка исходного амина переходит в соль последнего; таким образом в реакции с бензиламином выделены лавандулилбензиламин и гидрохлорид бензиламина.

На основе алкилирования моноэтанолламина лавандулилхлоридом разработан метод выделения терпеновых спиртов из смеси с соответствующими хлоридами [5].

Экспериментальная часть

К продукту омыления терпеновых хлоридов (%: терпеновых спиртов 65, лавандулилхлорида 20 и терпеновых углеводов 15) добавляли 5-кратный избыток соответствующего амина (в расчете на лавандулилхлорид) и кипятили реакционную смесь с обратным холодильником в течение 1—4 ч. Кристаллы гидрохлорида амина отделяли фильтрованием и жидкий продукт разбавляли водой. Отделяли верхний слой, который



ИК-спектры лавандулилэтанолamina (а) и лавандулилбензиламина (б).

после дополнительной промывки водой был высушен на поташе. Продукт реакции разогнали в вакууме. Выход алкилированных аминов — 80—85% от теоретического.

Лавандулилэтаноламин: т. кип. 122—125/2; d_4^{20} 0,9273; n_D^{20} 1,4860. Найдено, %: С 73,2; Н 11,9; N 7,0. Вычислено, %: С 73,05; Н 11,75; N 7,10. Лавандулилбензиламин: т. кип. 135—138/2; d_4^{20} 0,9361; n_D^{20} 1,5178. Найдено, %: С 84,1; Н 10,3; N 5,6. Вычислено, %: С 83,89; Н 10,35; N 5,76. Вычислено для гидрохлорида бензиламина, %: С 58,56; Н 7,02; N 9,76. Найдено, %: С 58,9; Н 7,2; N 9,5. В случае этанолamina гидрохлорид не выделен.

ИК-спектры полученных аминов приведены на рисунке.

В спектре лавандулилэтанолamina (а) отдельные структурные элементы характеризуются следующими максимумами поглощения: $CR^1R^2 = CH_2$ 890, 1645; OH 1060 и 3300—3430 (ассоциат); NH 3315 cm^{-1} (ассоциат). В спектре лавандулилбензиламина (б) двойной связи $CR^1R^2 = CHR^3$ соответствует максимум поглощения при 825; $CR^1R^2 = CH_2$ 890 и 1645; бензольному кольцу 700, 740, 1030, 1075, 1495, 1605, 1800, 1870 и 1945; NH 3330 cm^{-1} (ассоциат). Спектры сняты на приборе UR-10 в тонком слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., Каал Т. А., Калья И. А., Кудрявцев И. Б., Мукс Э. А., Тали М. А., Тенг С. Э., Эрм А. Ю. Определение изомерного состава фракции C_{10} теломера изопрена с его изомерными гидрохлоридами. — ЖОрХ, 1974, т. 10, вып. 2, с. 159—161.
2. Каал Т., Лээтс К. Получение лавандулола из димера гидрохлорида изопрена. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1973, т. 22, № 2, с. 180—182.
3. Goldberg, S. D. Local anesthetic base and solution and their manufacture. Пат. США № 2139818, 1938.
4. Riesenber, J. R. Esters of β -alkylaminoethanols. — J. Amer. Chem. Soc., 1945, N 6, p. 933—939.
5. Лээтс К. В., Каал Т. А. Способ выделения терпеновых спиртов. Авт. свид. СССР № 497278, 1975. — Бюл. изобретений, 1975, № 48.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/VI 1978