

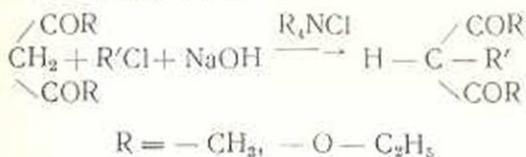
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, А. А. Григорян

Алкилирование в водной среде в присутствии
 четвертичных аммониевых солей

II. Азот-алкилирование ароматических аминов

В работе [1] было показано, что в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей можно осуществить углерод алкилирование в водно-щелочной среде:

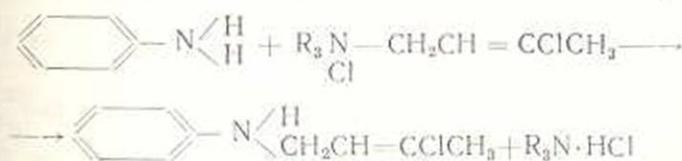


Этим путем были алкилированы ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры.

В качестве галогидных алкилов брались 1,3-дихлорбутен-2, хлористый бензил и бромистый аллил.

Было интересно выяснить влияние четвертичных аммониевых солей на реакцию азоталкилирования ароматических аминов. Последние, если и образуют четвертичные аммониевые соли, то не особенно легко.

Как известно, N-хлорбутенил-ариламины с хорошим выходом получают при многочасовом нагревании смеси ариламина с четвертичными аммониевыми солями, содержащими хлорбутенильный радикал [2].



При этом продукты получают более чистыми и с лучшими выходами, чем при непосредственном взаимодействии ариламинов с 1,3-дихлорбутеном-2. Было показано [3], что при непосредственном взаимодействии анилина с 1,3-дихлорбутеном-2 высокий выход получается лишь при трехкратном избытке анилина и наличии молярного количества щелочи.

Опыты показали, что присутствие каталитических количеств четвертичных аммониевых солей сильно ускоряет реакцию азоталкилирования ароматических аминов и приводит к довольно хорошим выходам

Алкилированию подвергались — анилин, орто-толуидин, орто-, мета- и пара-анилидины, пара-фенетидин, α - и β -нафтамины, ацетанилид и фенацетин.

В качестве галоидалкила брались 1,3-дихлорбутен-2 и хлористый бензил. Параллельно ставились контрольные опыты алкилирования этих же аминов в отсутствии катализатора. Результаты приведены в таблице. Как видно из таблицы, при одинаковой продолжительности реакции выход алкилированного продукта, в среднем, в опытах, проведенных в присутствии четвертичной аммониевой соли, в два раза выше, чем в контрольных опытах, проведенных в отсутствии четвертичной аммониевой соли.

Отдельно поставленными опытами, на примере орто-толуидина, было установлено, что выход алкилированного продукта в отсутствие четвертичной аммониевой соли остается все же низким, даже при удлинении продолжительности реакции в два-три раза.

Было выяснено также, что раствор едкой щелочи можно заметить раствором соды.

Экспериментальная часть

1. *N*-(3-хлорбутенил)-анилин. К смеси 18,6 г (0,2 м) анилина, 5,17 г (0,02 м) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония, растворенного в 10 мл воды, 25 г (0,2 м) 1,3-дихлорбутена-2, при постоянном перемешивании, за 20 минут был прибавлен раствор 15,3 г едкого кали в 30 мл воды. Температура реакционной смеси достигла 45—48°. Еще через 5 минут верхний слой был отделен. После удаления не вошедшего в реакцию 1,3-дихлорбутена-2 экстракцией подкисленного слоя эфиром амин выделен из раствора щелочью, экстрагирован и перегнан.

Получено 19,6 г (54%) вещества, т. к. 123—128 (2 мм), n_D^{20} 1,5731; d_4^{20} 1,1056.

Найдено: MR_D 54,14

$C_{10}H_{12}NClF_4$. Вычислено: MR_D 53,878

N-(3-хлорбутенил)-анилин обладает следующими константами [2]: т. к. 148—149° (13 мм); n_D^{20} 1,5756; d_4^{20} 1,103.

Получено было также 5,5 г высококипящей фракции 150—155° (2 мм), по видимому, *N*-ди-(2-хлорбутенил)-анилин.

В контрольном опыте с теми же количествами, но в отсутствие четвертичной аммониевой соли было получено 11,3 г (31%) *N*-(3-хлорбутенил)-анилина.

2. *N*-(3-хлорбутенил)-орто-толуидин. К смеси 21,4 г (0,2 м) орто-толуидина, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония, растворенного в 10 мл воды, 25 г 1,3-дихлорбутена-2 при перемешивании за 30 минут прибавлено, при температуре реакционной смеси 60°. 15,3 г едкого кали, растворенного в 30 мл воды. Через 10 минут после прибавления 1,3-дихлорбутена-2 подвергли обработке, аналогично предыдущей. Было получено 25,2 г (64,5%) вещества,

обладающего следующими константами: т. к. 133—137° (4 мм); d_4^{20} 1,0857; n_D^{20} 1,5661.

Найдено: MR_D 58,79

$C_{11}H_{14}NCIF_4$. Вычислено: MR_D 58,49

По литературным данным N-(3-хлорбутенил)-орто-толуидин имеет следующие константы [2]: т. к. 143—144° (8 мм); d_4^{20} 1,087; n_D^{20} 1,5689.

В контрольном опыте с теми же количествами, в отсутствие четвертичной аммониевой соли, было получено 10,1 г (25,8%) N-(3-хлорбутенил)-орто-толуидина.

В тех же условиях в отсутствие катализатора, но при удлинении продолжительности реакции до 1 ч. 40 мин. было получено 17,7 г (45,2%) N-(3-хлорбутенил)-орто-толуидина.

3. N-(3-хлорбутенил)-орто-анизидин. К 24,6 г (0,2 м) о-анизидина, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония, растворенного в 10 мл воды, 25 г 1,3-дихлорбутена-2, при перемешивании, при температуре в 50—53°, за 30 минут прилит раствор 15,3 г едкого кали в 30 мл воды. После этого перемешивание продолжалось еще 10 минут. Далее обычная обработка. Получено 25,4 г (60%) N-(3-хлорбутенил)-орто-анизидина, т. к. 140—145° (2 мм); d_4^{20} 1,1395; n_D^{20} 1,5716.

Найдено: MR_D 61,02

$C_{11}H_{14}ClNOF_4$. Вычислено: MR_D 60,13

0,1015 г вещ.: 6,8 мл N_2 (672 мм 23°)

Найдено: % N 6,83

$C_{11}H_{14}ClNO$. Вычислено: % N 6,61

В контрольном опыте, в отсутствие катализатора, из 4,18 г (0,034 м) орто-анизидина, 4,25 г (0,034 м) 1,3-дихлорбутена-2 и 4,48 г едкого кали в 10 мл воды было получено 2 г (27,8%) N-(3-хлорбутенил)-орто-анизидина.

4. N-(3-хлорбутенил)-мета-анизидин. К 6,2 г (0,05 м) мета-анизидина, 1,5 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония, 6,3 г (0,05 м) 1,3-дихлорбутена-2 за 20 минут, при перемешивании, при 50° добавлено 5,6 г едкого кали в 20 мл воды. Перемешивание продолжалось еще 10 минут. В результате дальнейшей обработки получено 6,3 г (60%) N-(3-хлорбутенил)-м-анизидина, т. к. 170—175° (5 мм); d_4^{20} 1,1410; n_D^{20} 1,5645.

Найдено: MR_D 60,31

Вычислено: MR_D 60,13

0,1006 г вещ.: 7 мл N_2 (670 мм 23°)

Найдено: % N 7,07

$C_{11}H_{14}ClNO$. Вычислено: % N 6,61

5. N-(3-хлорбутенил)-пара-анизидин. К 24,6 г (0,2 м) пара-анизидина, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония в 10 мл воды, 25 г 1,3-дихлорбутена-2, при 50° за 30 минут прибавлено 15,3 г едкого кали в 30 мл воды. Перемешивание продолжалось еще

15 минут. Получено 31 г (73,2%) N-(3-хлорбутенил)-п-анизида, т. к. 153—156° (2 мм); d_4^{20} 1,1403; n_D^{20} 1,5663.

Найдено: MR_D 60,66

$C_{11}H_{14}ClNOF_4$. Вычислено: MR_D 60,13

Т. к. 163—164° (7 мм) [2]. d_4^{20} 1,1419; n_D^{20} 1,5696.

В контрольном опыте с теми же количествами, но в отсутствие катализатора было получено 16 г (37,8%) N-(3-хлорбутенил)-п-анизида.

6. N-(3-хлорбутенил)-пара-фенетидин. К 16,4 г (0,12 м) п-фенетидина, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония в 10 мл воды, 15 г (0,12 м) 1,3-дихлорбутена-2 при 60° за 20 минут, при перемешивании прибавлено 8 г едкого натра в 20 мл воды. Перемешивание продолжалось еще 20 мин. Получено 18,7 г (69,2%) N-(3-хлорбутенил)-пара-фенетидина, т. к. 175—180° (5 мм); d_4^{20} 1,118; n_D^{20} 1,5366.

Найдено: MR_D 64,65

$C_{12}H_{16}ClNOF_4$. Вычислено: MR_D 64,75

0,0972 г вещ.: 6 мл N_2 (672 мм 17°)

Найдено: % N 6,42

$C_{12}H_{16}ClNO$. Вычислено: % N 6,20

Получено было также 4,8 г высококипящей жидкости 181—195° (5 мм), по видимому, N-ди-(3-хлорбутенил)-п-фенетидин.

В контрольном опыте с теми же количествами вещества, но в отсутствие катализатора было получено 7,3 г (27,1%) N-(3-хлорбутенил)-п-фенетидина. Здесь также была получена высококипящая фракция 4,2 г 180—195° (4 мм).

7. N-(3-хлорбутенил)- α -нафтиламин. К 28,6 г (0,2 м) α -нафтиламина, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония в 10 мл воды, 25 г 1,3-дихлорбутена-2, при 85—90°, за 25 минут при постоянном перемешивании прибавлено 15,3 г едкого кали в 30 мл воды. Перемешивание продолжалось еще 20 минут. Получено 37,4 г (80,7%) N-(3-хлорбутенил)- α -нафтиламина, т. к. 178—180° (2 мм); d_4^{20} 1,1533; n_D^{20} 1,6387.

Найдено: MR_D 72,17

$C_{14}H_{14}ClNF_6$. Вычислено: MR_D 71,76

По литературным данным [3]: т. к. 190—201° (11 мм); d_4^{20} 1,1591; n_D^{20} 1,6498.

В контрольном опыте без катализатора получено 10 г (21,6%) N-(3-хлорбутенил)- α -нафтиламина.

8. N-(3-хлорбутенил)- β -нафтиламин. К 14,3 г (0,1 м) β -нафтиламина, 2,5 г (0,01 м) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония в 5 мл воды, 13 г (0,1 м) 1,3-дихлорбутена-2, при 75—80° за 20 минут при постоянном перемешивании прибавлено 8 г едкого кали в 20 мл воды. Перемешивание продолжалось еще 10 минут. Затем

верхний слой отделен и промыт петролейным эфиром. Остаток высушен и перегнан. Получено 16,9 г (73%) N-(3-хлорбутенил)-β-нафтиламина, т. к. 185—190° (2 мм); d_4^{20} 1,1587; n_D^{20} 1,6457.

Найдено: MR_D 72,2

C₁₄H₁₄ClNF₆. Вычислено: MR_D 71,76

По литературным данным [3]: т. к. 200—202° (10 мм); d_4^{20} 1,485; n_D^{20} 1,6512.

В контрольном опыте в отсутствие катализатора получено 3,2 г (14%) N-(3-хлорбутенил)-β-нафтиламина.

9. N-(3-хлорбутенил)-ацетанилид. К 27 г (0,2 м) ацетанилида, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония в 10 мл воды, 25 г 1,3-дихлорбутена-2, при 55° за 30 минут при постоянном перемешивании прибавлен раствор 15,3 г едкого кали в 30 мл воды. Перемешивание продолжалось еще 10 минут. Получено 36,5 г (81,6%) N-(3-хлорбутенил)-ацетанилида, т. к. 135—140° (3 мм); d_4^{20} 1,1213; n_D^{20} 1,5451.

Найдено: MR_D 63,21

C₁₂H₁₄NOClF₄. Вычислено: MR_D 63,89

По литературным данным [3]: т. к. 148—149° (10 мм); d_4^{20} 1,1209; n_D^{20} 1,5462.

В контрольном опыте в отсутствие четвертичной аммониевой соли получено 15,7 г (35,1%) N-(3-хлорбутенил)-ацетанилида.

10. N-(3-хлорбутенил)-фенацетин. К 35,8 г (0,2 м) фенацетина; 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония в 10 мл воды, 25 г 1,3-дихлорбутена-2 на кипящей водяной бане, при перемешивании, за 25 минут прибавлен раствор 15,3 г едкого кали в 30 мл воды. Перемешивалось еще 10 минут. Верхний слой отделен, высушен, перегнан. Получено 32 г (60%) N-(3-хлорбутенил)-фенацетина, т. к. 173—174° (2,5 мм); d_4^{20} 1,1235; n_D^{20} 1,5258.

Найдено: MR_D 73,04

C₁₄H₁₈ClNO₂F₄. Вычислено: MR_D 73,12

0,1030 г вещ.: 5,6 мл N₂ (675 мм, 19,5°)

Найдено: % N 5,6

C₁₄H₁₈ClNO₂. Вычислено: % N 5,2

0,1006 г вещ.: 0,0515 AgCl

Найдено: % Cl 12,67

C₁₄H₁₈ClNO₂. Вычислено: % Cl 13,27

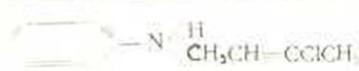
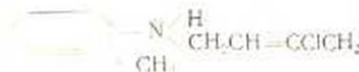
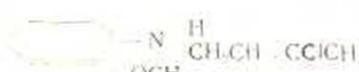
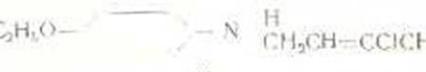
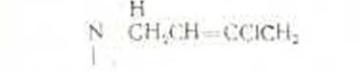
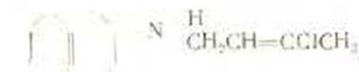
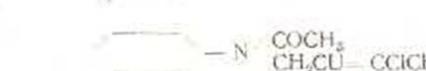
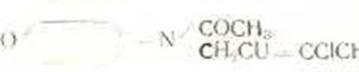
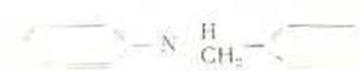
В контрольном опыте без катализатора получено 20 г (37,3%) N-(3-хлорбутенил)-фенацетина.

11. N-бензиланилин. К 18,6 г (0,2 м) анилина, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония в 10 мл воды, 25,3 г (0,2 м) хлористого бензила при перемешивании, за 20 минут, при 45—50° прибавлен раствор 10 г едкого натра в 30 мл воды. Перемешивалось

еще 5 минут. Верхний слой отделен и обработан, как при получении N-(3-хлорбутенил)-анилина. Получено 23 г (59,5%) N-бензиланилина, т. к. 163—166° (5 мм), т. пл. 36—37°. По литературным данным N-бензиланилин имеет т. к. 201—203° (37 мм [4], т. пл. 37—38° [5]).

Получено также 8,5 г (15,5%) высококипящей фракции, 208—210° (4 мм), т. пл. 71—72°, т. пл. пикрата 132—133°. По литературным данным дибензилфениламин имеет т. пл. 71—72° [6] и пикрат с т. пл. 131—132° [7].

В контрольном опыте без катализатора получено 6,5 г (17,1%) бензилфениламина.

№№ п/п	Полученные соединения	Выход в присутствии катализатора в %	Выход в отсутствии катализатора в %
1		54,0	31,0
2		64,5	25,8
3		60,0	27,8
4		60,0	—
5		73,2	37,8
6		69,2	27,1
7		80,7	21,0
8		73,0	14,0
9		81,6	35,1
10		60,0	37,3
11		59,5	17,1
12		58,0	21,4

12. *N*-бензил-орто-толуидин. К 21,4 г (0,2 м) орто-толуидина, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония в 10 мл воды, 25,3 г хлористого бензила, при 50—55°, при постоянном перемешивании прибавлен за 20 минут раствор 10 г едкого натра в 25 мл воды. Перемешивалось еще 5 минут. После обработки, аналогичной в предыдущем опыте, получено 25 г фракции 165—180° (3 мм), полностью закристаллизовавшейся. Перекристаллизацией получено 23 г (58%) вещества с т. пл. 62°. По литературным данным *N*-бензил-орто-толуидин кипит при 200—210° (15—25 мм [8], т. пл. 62° [9]).

В контрольном опыте без четвертичной аммониевой соли получено 8,5 г (21,4%) бензил-орто-толуидина.

13. Замена едкого натра содой. К смеси 21,4 г орто-толуидина, 5,17 г хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил) аммония в 10 мл воды, 31,8 г безводного углекислого натрия, 60 мл воды при 60—65° прибавлено 25 г 1,3-дихлорбутена-2. Перемешивание продолжалось 40 минут. Затем обычная обработка. Получено 24,2 г фракции 160—164° (7 мм).

Выход 61,8% теоретического.

В контрольном опыте в отсутствие катализатора получено 12 г (30,6%) вещества.

В ы в о д ы

1. Реакция азот-алкилирования ароматических аминов в водно-щелочной среде сильно ускоряется присутствием каталитических количеств четвертичных аммониевых солей.

2. *N*-хлорбутенил-орто-, мета-анилидины, -пара-фенетидин и -фенацетин синтезированы впервые.

Ереванский зооветеринарный институт

Поступило 11 X 1954

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабян А. Г., Гамбарян Нина и Гамбарян Н. П. ЖОХ, 24, 191 (1954).
2. Бабян А. Г. и Гамбарян Н. П. Изв. АН Армянской ССР, физ.-мат., естеств. и техн. науки, III, 6, 563 (1950).
3. Гамбарян Н. П. Канц. диссертация, таблицы 1 и 6.
4. Tafel Pfeffermann. В. 35, 1513 (1902).
5. Brand В. 42, 3461 (1909).
6. Wedekind. В. 32, 521 (1893).
7. Matzudaira. В. 20, 1611 (1887).
8. Rabaut. Bl. [3], 5, 742.
9. Law. Soc. 101, 158.

Յ. Թ. Բարսյան, Յ. Ս. Գրիգորյան

ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄ ՉՈՐՄՓՈՒԱՐԻՆՎԱԾ ԱՄՈՆԻՈՒՄ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ՝
ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

II. Արամատիկ ամինների ազոտ ակտիվացումը

Յույց է տրված [1], որ չորսփոխարինված ամոնիում ազերի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ կարելի է կատարել ամոնիում-ակտիվացում՝ ջրանիմացիոն միջավայրում:

Հետաքրքիր էր պարզել այդ ազերի ազդեցությունը նաև ազոտակտիվացման սեպտիկայի վրա:

Փորձերը շույց տվին, որ արամատիկ ամինների ազոտակտիվացման սեպտիկայի ժամանակ նույնպես չորսփոխարինված ամոնիում ազերը ցուցաբերում են կատալիտիկ ազդեցություն:

Սաացված նյութերից N-Ն-բյուրուլեինիլ-(օրաո- և մեաու-անիդիդի-ները), N-(Յ-բյուրուլեինիլ)-պարաֆենիլանիլներ և N-(Յ-բյուրուլեինիլ)-ֆենաչեաինը նկարագրվում են առաջին անգամ: