

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

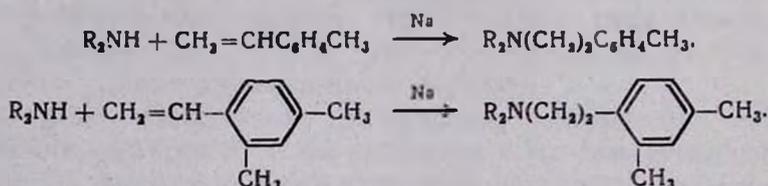
УДК 542.955+547.233+547.538.1

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОВ К ВИНИЛТОЛУОЛУ
 И ВИНИЛКСИЛОЛУ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

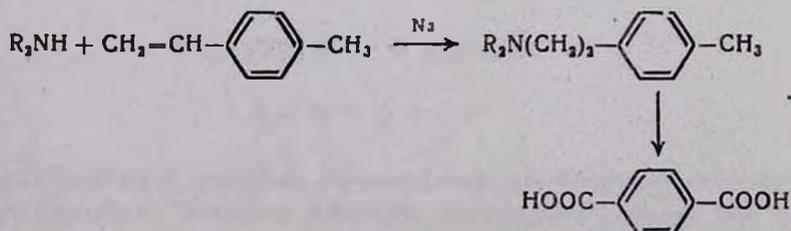
Показано, что вторичные амины в присутствии каталитических количеств натрия гладко присоединяются к винилтолуолу и к винилксилолу, приводя к β-диалкилами-ноэтил-толуолам и -ксилолам, соответственно. Все полученные амины описываются впервые.

В развитие предыдущих работ [1] в настоящей статье нами показано, что вторичные амины, в присутствии каталитических количеств натрия гладко присоединяются к винилтолуолу и 2,4-диметил-стиролу (винилксилолу) с образованием соответствующих третичных аминов с высокими выходами:

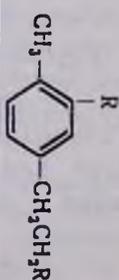


Реакция протекает бурно, с саморазогреванием и практически заканчивается за 20—25 минут.

Установить строение использованного нами продажного винил-толуола при помощи реакции окисления не удалось из-за полимеризации. Поэтому мы подвергли окислению продукт присоединения диэтиламина к винилтолуолу. В результате была получена терефта-левая кислота. Следовательно, исходный винилтолуол является *n*-винилтолуолом, а полученные амины — диалкил [β-(*n*-толилэтил)]-аминами:



Описание вперые аины



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула амина	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MР		Анализ в %				Т. пл. пикрата	Молекулярная формула пикрата	Анализ N в %			
							найдено	вычислено	С	Н	N	найдено			вычислено			
(CH ₂) ₂ N	H	78	102—104 (11)	C ₁₁ H ₁₁ NF ₃	0,8934	1,5012	53,77	53,37	80,53	80,98	10,34	10,43	8,53	8,59	113—114	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₇	14,54	14,28
(C ₂ H ₅) ₂ N	H	86,3	123—24 (12)	C ₁₁ H ₁₃ NF ₃	0,8872	1,4976	63,06	62,57	81,83	81,67	11,56	11	7,75	7,33	99—100	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₇	13,97	13,3
(C ₄ H ₉) ₂ N	H	72,8	161—62 (8)	C ₁₁ H ₁₉ NF ₃	0,8782	1,4896	81,26	81,04	82,79	82,59	11,74	11,74	6,37	5,66	—	—	—	—
	H	78,9	138,5—139 (11)	C ₁₂ H ₁₈ NF ₃	0,9458	1,5222	60,96	60,17	82,2	82,53	9,73	10,05	7,4	7,4	147	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₇	13,48	13,39
	H	76	149—150 (11)	C ₁₄ H ₂₁ NF ₃	0,9452	1,5214	65,44	64,99	82,93	82,75	10,54	10,34	7,14	6,89	118	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₇	13,49	12,96
CH ₃ N	H	72	161—162 (11)	C ₁₄ H ₂₃ N ₂ F ₃	0,9546	1,5231	69,66	68,92	77,01	77,06	10,31	10,09	12,41	12,84	226 разл.	C ₂₈ H ₃₈ N ₂ O ₁₄	16,55	16,56
(CH ₃) ₂ N	CH ₃	93,7	82 (4)	C ₁₂ H ₁₈ NF ₃	0,9081	1,5046	57,77	57,95	81,90	81,35	10,03	10,73	8,33	7,50	136—137	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₇	13,39	13,79
(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	83,6	90—91 (2)	C ₁₄ H ₂₃ NF ₃	0,8910	1,4995	67,61	67,20	82,15	81,95	11,25	11,21	7,14	6,83	—	—	—	—

Экспериментальная часть

Смесь 0,6 моля безводного амина, 0,5 моля винилтолуола или винилсилола и 0,5 г натрия перемешивалась в течение 30 минут. Началась бурная реакция с саморазогреванием, сопровождающаяся покраснением реакционной смеси. После прекращения саморазогревания реакционная смесь декантировалась с натрия и подвергалась вакуум-перегонке. В случае диметиламина для завершения реакции требуется пятичасовое перемешивание. Реакцию можно вести как с использованием газообразного диметиламина, так и его эфирного раствора. Во избежание улетучивания амина реакционная смесь охлаждается водой.

Выходы, физические константы и данные элементарного анализа приведены в таблице.

Окисление продукта присоединения диэтиламина к винилтолуолу. Окисление проводилось по [2]. Из 24,8 г амина получено 7,7 г (35,8%) терефталевой кислоты, которая сублимируется при 300°.

Институт органической химии
АН Арм ССР

Поступило 17 XI 1965

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ՎԻՆԻԼՏՈԼՈՒՈՒԼԻՆ ԵՎ ՎԻՆԻԼՔՍԻԼՈՒԼԻՆ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Շարունակելով մեր աշխատանքները կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ առաջնային և երկրորդային ամինների զուգորդած դիենային միացություններին միանալու ռեակցիայի ուղղությամբ, ներկա աշխատանքում ցույց ենք տվել որ դիմեթիլամինը, դիէթիլամինը, դիբուտիլամինը, պիրրոլիդինը, պիպերիդինը և N-մեթիլպիպերազինը հեշտությամբ միանում են նաև վինիլտոլուոլին, որի հետևանքով ստացվում են համապատասխան երրորդային ամիններ:

Դիմեթիլ-և դիէթիլամինների օրինակների վրա ցույց է տրված, որ ամինները հեշտությամբ միանում են նաև վինիլքսիլոլին:

Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Wegler, G. Pleper, Ber. 83, 1 (1950). Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 31 (1963); Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 517 (1964); 18, 161 (1965).
2. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, Москва 1959 г., стр. 675.