

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИЛИДА АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С  
 АРСМАТИЧЕСКИМИ ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, К. А. АКОПЯН и В. Г. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 1 1970

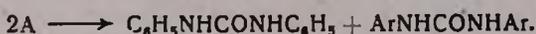
Анилид ацетоуксусной кислоты с ароматическими первичными аминами при 160° дает ацетон и N-фенил-N'-арилкарбамиды, а при продолжительном нагревании до 180°—N,N'-дифенил- и N,N'-диарилкарбамиды. Предлагается механизм реакции симметризации смешанных двузамещенных карбамидов через обратимый процесс термического разложения смешанных карбамидов на возможные ароматические амины и арилизоцианаты.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

В предыдущей работе [1] описаны результаты взаимодействия первичных ароматических аминов с эфирами α-замещенных ацетоуксусных кислот.

Как уже сообщалось, при нагревании до 160° происходит кетонное расщепление эфиров с образованием N,N'-диарилкарбамидов. По предложенной нами схеме реакции идет через стадию образования N-ариламида (анилида) ацетоуксусной кислоты. Это обосновывается тем, что при действии анилина на готовый анилид ацетоуксусной кислоты при той же температуре также образуются N,N'-дифенилкарбамид и ацетон.

Представлялось интересным, используя это обстоятельство, получить также и смешанные диарилкарбамиды, вводя соответствующие анилиды в реакцию с другими ароматическими аминами. Мы ввели анилид ацетоуксусной кислоты в реакцию с различными ариламинами. В результате были получены смешанные N,N'-диарилкарбамиды. Так, например, при нагревании анилида ацетоуксусной кислоты с *n*-толуидином до 160° получается N-фенил-N(*n*-толил)карбамид, с *o*-толуидином—N-фенил-N'-(*o*-толил)карбамид, с α- и β-нафтиламинами и *o*-анизидином соответствующие смешанные N,N'-диарилкарбамиды. При повышении температуры реакционной смеси до 180° было обнаружено образование симметричных N,N'-диарилкарбамидов, например, N,N'-дифенил- и N,N'-ди(*n*-толил)карбамида в первой из упомянутых реакций и N,N'-дифенил-, N,N'-ди(α-нафтил)- и N,N'-ди(β-нафтил)карбамидов при взаимодействии анилида с α и β-нафтиламинами. Таким образом, в этом процессе происходит обмен арильных радикалов и симметризация молекул двузамещенных карбамидов:



Б

В

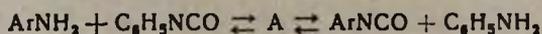
С увеличением продолжительности нагревания на 2—3 часа после полного выделения ацетона выход симметричных  $N,N'$ -диарилкарбамидов повысился до 70—80%. В условиях этой реакции в основном образуется смесь трех диарилкарбамидов. Разделение их осуществляется при помощи экстрактора Соколетта, работающего по принципу перфоратора. В качестве растворителя был использован диэтиловый эфир, в котором растворяется только  $N,N'$ -дифенилкарбамид, а остальные, за исключением  $N$ -фенил- $N'$ -(*o*-анизил)карбамида, который тоже уходит с эфиром, не растворяются и остаются в гильзе перфоратора. Из остатка в гильзе перекристаллизацией выделены (в основном из спирта) отдельные  $N,N'$ -фениларил- и  $N,N'$ -диарилкарбамиды. Только в случае  $\alpha$ -нафтиламина разделение осуществлялось перекристаллизацией из уксусной кислоты, а  $\beta$ -нафтиламина—из изоамилового спирта.

Интересно было выяснить механизм такого превращения смешанных  $N,N'$ -фениларилкарбамидов в несмешанные  $N,N'$ -диарилкарбамиды.

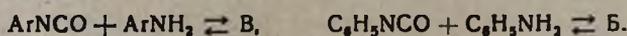
В ряде работ Девиса с сотрудниками [2,3], посвященных взаимодействию аминов с мочевиной и ее производными, отмечается, что при нагревании карбамида происходит внутримолекулярная перегруппировка, приводящая к образованию циановокислого аммония, и в качестве промежуточных продуктов образуются изоциановая кислота и аммиак. Подобные превращения наблюдал еще Вернер [4], получивший аммиак и изоциановую кислоту при нагревании сухой мочевины. При нагревании мочевины с анилином до 160° она подвергается термической диссоциации до аммиака и изоциановой кислоты. Последняя, взаимодействуя с анилином, образует фенилмочевину, перегруппировывающуюся при 160° с выделением аммиака и фенилизотиоцианата, который вместе с анилином образует дифенилкарбамид.

Кутепов и Поташник [5], изучая взаимодействие симметричного гексахлордифенилкарбамида с анилином, также получили подобные результаты: несимметричный 2,4,6-трихлордифенил- и  $N,N'$ -дифенилкарбамид. Эти авторы предложили способ получения труднодоступных ариламинов путем гидролиза продуктов нитрования или хлорирования диарилкарбамидов.

Согласно литературным данным и результатам наших опытов, ангидрид ацетоуксусной кислоты при нагревании образует фенилизотиоцианат, который, взаимодействуя с ариламинами, образует смешанные  $N$ -фенил- $N'$ -арилкарбамиды. При нагревании смешанный карбамид может образовывать указанные амины и арилизотиоцианаты. В дальнейшем образовавшиеся арилизотиоцианаты взаимодействуют с ариламинами. Эта реакция, по-видимому, протекает быстрее, чем термическое расщепление, и поэтому в окончательном продукте мы не находим соответствующих ариламинов



Следовательно, снова могут взаимодействовать продукты того и другого типа расщепления



Большие выходы симметричных дифенил- и диарилкарбамидов, по-видимому, надо объяснить их термической устойчивостью и высоким энтропийным фактором по сравнению со смешанными фениларилкарбамидами.

Таблица

Ar	Выход, г/о			Т. пл. °С, найдено/литературные данные			А н а л и з, % N					
	А	Б	В	А	Б	В	А		Б		В	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5,65/25	15,9/75	18,00/75	220/221	237/238	262/262	12,17	12,38	13,04	13,19	11,47	11,65
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,06/18	17,4/82	19,44/81	193/196	237/238	255/256	12,46	12,38	13,12	13,19	11,79	11,65
<i>a</i> -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	3,93/15	17,8/84	25,89/83	221/223	237/238	294/296]	10,82	10,68	12,98	13,19	9,03	8,97
$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	6,81/26	15,68/74	23,08/74	220/221	237/238	307/310	10,84	10,68	13,21	13,19	9,13	8,97
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,74/21	18,23/86	20,72/78	142/144	237/238	182/182	11,67	11,56	12,87	13,19	10,39	10,28

## Экспериментальная часть

*Взаимодействие анилида ацетоуксусной кислоты с первичными ароматическими аминами.* В колбе, соединенной с обратным холодильником через водоотделитель, смесь 35,4 г (0,2 моля) анилида ацетоуксусной кислоты и 0,2 моля первичного ароматического амина нагревается на металлической бане при 180° до прекращения выделения ацетона (2—3 часа), после чего нагревание продолжается еще 2 часа. Выделившаяся после остывания кристаллическая масса переносится в гильзу аппарата Соклетта и экстрагируется этиловым эфиром; N,N'-дифенилкарбамид (Б) переходит в экстракт. Остаток в экстракционной гильзе— смесь смешанного N-фенил-N'-арилкарбамида (А) и несмешанного диарилкарбамида (В), разделяется перекристаллизацией из этилового спирта, причем смешанный фениларилкарбамид, как правило, в спирте растворяется лучше, чем диарилкарбамид.

Выход дифенилкарбамида, полученного удалением эфира из экстракта, составляет 70—80%. Примерно с такими же выходами получают и другие диарилкарбамиды (см. табл.). Выходы смешанных карбамидов составляют ~20%.

Полученные диарилкарбамиды идентифицированы определением т. пл. и данными элементарных анализов (табл.).

ԱՅՆՏՈՔԱՅԱԽԱԹՔՎԻ ԱՆԻԼԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆ ԱՌԱՋԱՅԻՆ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԶԵՑ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ, Գ. Ա. ՀԱՎՈՐՅԱՆ և Վ. Զ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հոդվածում նկարագրել ենք արոմատիկ ամինների փոխներգործությունն ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի հետ՝ դիարիլկարբամիդների ստացումով: Մեր առաջարկած սխեմայով ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ անիլիդի, իսկ վերջինից էլ՝ արիլիզոցիանատի ստացման ճանապարհով:

Ցանկանալով ստանալ խառը դիարիլկարբամիդներ, մենք ացետոքացախաթթվի պարզ անիլիդը մտքընկնեք ռեակցիայի մեջ տարբեր արոմատիկ ամինների հետ: Ստացվեցին համապատասխան խառը N-ֆենիլ-N'-արիլկարբամիդներ: Ռեակցիան արագ ավարտելու նպատակով խառնուրդի ջերմաստիճանը մինչև 180° բարձրացնելիս նկատվեց նաև ոչ խառը N,N'-դիֆենիլկարբամիդի և դիարիլկարբամիդների գոյացում, տաքացման տևողությունը երկարացնելիս ոչ խառը սիմետրիկ երկտեղակալված կարբամիդների ելքը խիստ մեծացավ՝ մինչև 70—80%:

Սիմետրիկացման այս պրոցեսը բացատրում ենք խառը ֆենիլարիլկարբամիդների ջերմային ճեղքման դարձելի պրոցեսով, որի ժամանակ առաջանում են հնարավոր բոլոր արիլամինները, ինչպես և հնարավոր արիլիզոցիանատներ, որոնք և իրար հետ փոխազդում են արդեն այն կարգով, որ առա-

շանում են ոչ խառը սիմետրիկ դիֆենիլ-և դիարիլկարբամիդներու Վերջիններիս  
 ելքերի բարձր լինելը գուցե բացատրվի սիմետրիկ միացությունների համեմա-  
 տական կայունությամբ, նրանց առաջացման էներգետիկ ձեռնատու վիճակով,  
 էներոպիայի բարձր արժեքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Г. А. Геворкян, В. А. Григорян, В. Г. Дургарян, Уч. зап. ЕГУ, 3, (109), 127 (1968).
2. T. L. Davis, K. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 45, 1816 (1923); 51, 1790, 1801 (1929).
3. T. L. Davis, R. C. Elderfield, J. Am. Chem. Soc., 55, 731 (1933).
4. E. A. Werner, J. Chem. Soc., 103, 1010 (1913).
5. Д. Ф. Кутепов, А. А. Поташник, ЖОХ, 30, 2489 (1960).