

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

X КОНДЕНСАЦИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, Г. Г. АСАТРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VII 1970.

Показано, что амины, содержащие бутен-2-ильную, пентен-2-ильную и 3-метилбутен-2-ильную группы, в присутствии хлористого алюминия легко конденсируются с ароматическими углеводородами (бензол, толуол, *n*-ксилол и хлорбензол), приводя к аминам, содержащим γ -арилалкильные группы.

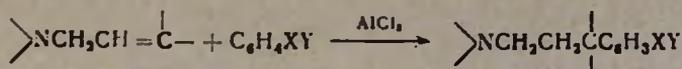
Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Реакция алкилирования ароматических углеводородов аминолефинами изучена недостаточно. Вестон с сотрудниками [1] показали, что аллиламин и его *N*-алкилпроизводные в присутствии хлористого алюминия легко конденсируются с бензолом, толуолом и фторбензолом с образованием β -арилалкиламинов.

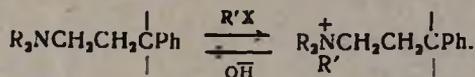
Имея доступные β,γ -непредельные амины [2—5], мы изучили их конденсацию с бензолом, толуолом, *n*-ксилолом и хлорбензолом. В качестве непредельных аминов были использованы амины, полученные из бутадиена-1,3, изопрена и пиперилена; 1-диметил- и 1-диэтиламино-3-метилбутены-2, *N*-(3-метилбутен-2-ил)пиперидин, 1-диэтиламинобутен-2 и 1-диметиламинопентен-2.

Оказалось, что во всех изученных случаях конденсация ароматических соединений с указанными аминами протекает гладко в присутствии хлористого алюминия при соотношении амина, ароматического углеводорода и хлористого алюминия 1:5—10:1,2 и при нагревании реакционной смеси на кипящей водяной бане в течение 6 часов.

При проведении реакции в присутствии концентрированной серной кислоты выходы продуктов низкие (27%). Приблизительно такой же выход продуктов реакции получается и при проведении конденсации гидроклоридов аминов с ароматическими углеводородами в присутствии каталитических количеств хлористого алюминия. Исходя из общепринятого механизма алкилирования ароматических соединений олефинами и строения взятых нами аминов, можно было ожидать образования γ -арилалкиламинов:



Строение полученных аминов как γ -арилалкиламинов, нами доказано на примере продуктов конденсации 1-диметиламино-3-метилбутена-2 и 1-диэтиламинобутена-2 с бензолом, переводом их в четвертичные аммониевые соли и последующим щелочным расщеплением [6]. В обоих случаях в результате были получены исходные амины:



Нетрудно заметить, что в случае обратного порядка присоединения бензола фенильный заместитель должен был находиться в β -положении к азоту и щелочное расщепление солей должно было бы привести к продуктам отщепления— α -этил- и α -изопропилстирола, соответственно.

Метод получения аминов, содержащих ароматическое ядро в γ -положении к азоту, может найти препаративное применение, так как синтез таких аминов, в отличие от β -арилалкиламинов, весьма затруднен.

Экспериментальная часть

К смеси 2,0—2,5 моля ароматического соединения и 0,6 моля хлористого алюминия при перемешивании и охлаждении медленно прикапывается раствор 0,5 моля амина в 2,0—2,5 моля ароматического соединения. Затем смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение 6 часов. На следующий день обрабатывается водой. Из водного слоя подщелачиванием выделяются продукты реакции. Данные приведены в таблице.

Щелочное расщепление йодистого триметил(3-метил-3-фенилбутил)-аммония. 21,2 г (0,064 моля) испытуемой соли и 35мл диэтиленгликоля помещается в колбу с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и склянками Тищенко, содержащими титрованный раствор кислоты. В течение 10 минут добавляется 0,2 моля 25%-ного водного раствора едкого натра. Расщепление соли осуществляется при 200° в течение 2—3 часов. Обратным титрованием найдено 0,0512 моля (80%) амина. Подщелочением выделено (77,7%) 1-диметиламино-3-метил-3-фенилбутана с т. кип. 74—76°/1 мм; n_D^{20} 1,4999. Пикрат плавится при 140—141°.

Щелочное расщепление йодистого триэтил(3-фенилбутил)аммония. Из 7,1 г (0,02 моля) соли аналогично получено 2,8 г (70%) 1-диэтиламино-3-фенилбутана с т. кип. 104° (4 мм), n_D^{20} 1,4920.

Продукты реакции	Выход, %	Т. кип., °С/мм	D ₂₀ ²⁰	d ₄ ²⁰	M _D		Анализ				Т. пл. пикрата, °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено	вычислено	С		Н				N		найдено	вычислено
							найдено	вычислено	найдено	вычислено			найдено	вычислено		
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₅ **	79,1	98—100/4	1,49940,8964	62,55	62,57	81,45	81,71	10,96	10,99	8,00	7,33	140—141	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₇	14,85	15,09	
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₅	41,7 (70)	100—102/2	1,49900,8946	71,98	71,80	81,98	82,19	11,00	11,41	7,13	6,39	—	—	—	—	
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₅	31,6 (69,5)	126—127/2	1,51490,9407	74,03	74,12	83,80	83,11	11,46	10,82	6,35	6,06	130	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₇	12,49	12,20	
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	29,0 (53,8)	97/3	1,49900,8946	67,28	67,18	81,74	81,95	11,34	11,21	7,00	6,82	125	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₇	13,65	12,90	
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	24,4 (51,2)	96—97/1	1,49500,8876	76,74	76,61	82,12	82,40	12,15	11,63	6,45	6,00	75	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₇	12,50	12,12	
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	39,8 (41,45)	116—117/1	1,51500,8390	78,76	78,83	82,78	83,26	11,09	10,02	5,72	5,72	130	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₇	12,65	12,03	
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₄ Cl	22,1 (47,6)	131/6	1,51000,9966	67,48	67,44	69,58	69,20	9,12	8,87	6,34	6,20	126	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₇ Cl	12,20	12,20	
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₄ Cl	31,1 (42,3)	164—165/6	1,50470,9759	76,59	76,67	70,89	71,04	9,61	9,40	6,04	5,56	100	C ₂₁ H ₂₇ N ₂ O ₇ Cl	14,10	14,11	
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(SH ₂) ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	11,0 (44)	166—167/6	1,50810,9253	83,44	83,46	82,28	83,4	11,86	11,2	6,05	5,5	—	—	—	—	
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH(SH ₂)C ₆ H ₅ ***	61,7 (67,8)	87—88/1	1,49200,8674	67,02	67,09	81,77	81,95	12,88	11,21	6,85	6,83	—	—	—	—	
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH(SH ₂)C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	27,8 (78,3)	113—115/2	1,49720,9084	75,08	75,42	82,76	82,40	11,82	11,58	6,48	6,00	—	—	—	—	
CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH(SH ₂)C ₆ H ₅	30,85	110—111/2	1,49280,8862	62,47	62,41	81,71	81,67	10,92	10,99	7,67	7,34	121	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₇	14,10	15,09	

* В скобках приведен выход в расчете на вошедший в реакцию амин.

** Молекулярная масса при 123—124°. Найдено %: C 73,60, C₁₄H₂₄N₂O₇. Вычислено %: C 73,13*** Молекулярная масса при 101°. Найдено %: C 73,58, C₁₆H₂₆N₂O₇. Вычислено %: C 73,18

β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Մ. Բ. Գ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԿՈՆԳԵՆՍՈՒՄԵ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԾԽԱԶԻՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ, ԱՅՑՈՒՄԻՆՆՈՒՄԻ ՔՂՈՐԻԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Դ. ԱՄԱՏՐՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ բուտեն-2-իլ, պենտեն-2-իլ և 3-մեթիլբուտեն-2-իլ խմբեր պարունակող ամիններն ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ հեշտությամբ կոնդենսվում են արոմատիկ ածխաջրածինների հետ (բենզոլ, տոլուոլ, քսիլոլ, քլորբենզոլ), առաջացնելով համապատասխան γ-արիլալկիլ-ամիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. W. Weston, A. W. Ruddy, C. M. Suter, J. Am. Chem. Soc., 65, 674 (1943).
2. Գ. Դ. Մարտրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 31 (1963).
3. Գ. Դ. Մարտրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, А. Դ. Բабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 517 (1964).
4. Գ. Դ. Մարտրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, А. Դ. Բабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 161 (1965).
5. Գ. Դ. Մարտրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, А. Դ. Բабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
6. J. V. Braun, Lieb. Ann., 382, 47 (1911).