ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 3, 1974

УДК 542.952.53+547.551.1+547.552.1+547.553.1+547.564.4+547.538.141

# СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ β,γ-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

## XV. АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Е. А. САРУМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 IV 1973

Показано, что алкилирование ароматических моно- и диаминов стиролом в присутствии каталитических количеств металлического натрия имеет место лишь при повышенных температурах (110—140°) и длительном нагревании (5—6 час).
Табл. 2, библ. ссылок 5.

В предыдущих сообщениях [1—3] нами было показано, что реакция аминирования сопряженных 1,3-диеновых углеводородов и активированных олефинов первичными и вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами в присутствии натрия протекает в мягких условиях, приводя к соответствующим алкилированным аминам с высокими выходами. При этом было показано, что ароматические амины в изученных условиях в эту реакцию не вступают.

Нахождение условий, позволяющих осуществить алкилирование ароматических аминов, представило бы практический интерес ввиду применимости вторичных жирноароматических аминов в качестве стабилизаторов для полимерных материалов [4]. Нами показано, что для алкилирования ароматических моно- и диаминов стиролом в присутствии каталитических количеств натрия необходимо 5—6-часовое нагревание реакционной смеси при 110—140°. В результате, в отличие от алифатических первичных аминов [5], во всех случаях изученных условий происходит алкилирование только за счет одного атома водорода (табл. 1,2).

$$RArNH_2 + CH_2{=}CHC_6H_5 \xrightarrow[Na]{110-140^\circ} RArNHCH_2CH_2C_6H_5$$

$R = H,\ CH_3,\ OCH_3$

Выходы полученных аминов в значительной степени зависят от условий проведения реакций. Так, при более высокой температуре и длительном нагревании выходы увеличиваются (табл. 1, оп. 2,3,5,6,13). К такому же результату приводит и прикапывание стирола к предварительно нагретой смеси ароматического амина и натрия (оп. 7,8,11,16).

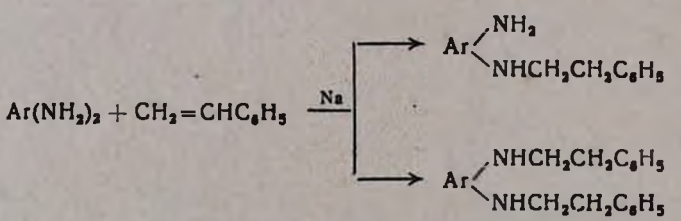
*Таблица 1*

Алкилирование ароматических аминов стиролом в присутствии натрия

| № опыта | Исходный амин | Соотношение амина к стиролу, *моли* | Темп. реакции, °С | Время взаимод., *часы* | Продукты реакции | Выход, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Анилин | 1 : 1 | 130 | 3 | N-(β-фенилэтил)анилин | 28,3 |
| 2 | " | 1 : 2 | 120—125 | 6 | " | 42,3 |
| 3 | " | 1 : 2 | 125—140 | 6 | " | 59,8 |
| 4 | *п*-Толуидин | 1 : 1 | 115—130 | 5 | N-(β-фенилэтил)*п*-толуидин | 36,9 |
| 5 | " | 1 : 1,4 | 130—135 | 5 | " | 60,0 |
| 6 | " | 1 : 1,4 | 130—135 | 7 | " | 63,3 |
| 7* | " | 1 : 1,4 | 120—130 | 3 | " | 78,0 |
| 8* | " | 1 : 1,4 | 120—130 | 6 | " | 88,6 |
| 9 | *о*-Толуидин | 1 : 1,4 | 125—140 | 6 | N-(β-фенилэтил)-*о*-толуидин | 38,5 |
| 10 | *м*-Толуидин | 1 : 1,2 | 115—120 | 3 | N-(β-фенилэтил)-*м*-толуидин | 15,0 |
| 11* | " | 1 : 1,3 | 120—130 | 5 | " | 40,0 |
| 12** | *о*-Фенилендиамин | 1 : 1 | 120—130 | 5 | N-(β-фенилэтил)-*о*-фенилендиамин<br>N,N′-(ди-β-фенилэтил)-*о*-фенилендиамин | 58,1<br>4,4 |
| 13 | " | 1 : 2 | 120—130 | 10 | "<br>" | 43,1<br>12,1 |
| 14 | *м*-Толуилендиамин | 1 : 2 | 120—130 | 6 | N-(β-фенилэтил)-*м*-толуилендиамин | 60,0 |
| 15 | *п*-Анизидин | 1 : 1,4 | 120—125 | 4 | N-(β-фенилэтил)-*п*-анизидин | 58,8 |
| 16* | " | 1 : 1,4 | 120—130 | 5 | " | 74,8 |

* Реакция проведена прикапыванием стирола к амину.
** Продукты кристаллизуются.

Отдельными опытами показано, что N-этиланилин и полученные нами жирноароматические вторичные амины далее не подвергаются алкилированию стиролом. Эти данные позволяют предположить, что полученные с небольшими выходами при алкилировании ароматических диаминов продукты диалкилирования являются симметричными двувторичными аминами:



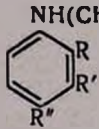

**Общее описание алкилирования ароматических аминов**

А. Смесь 0,5 моля амина, 0,6—1 моля стирола и 0,2 *г* мелконарезанного натрия при перемешивании нагревается до 115—140° 5—6 час. По-

| R | R′ | R″ | Т. кип., °С/*мм* | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| H | H | H | 173—175/6 | 1,5998 |
| H | H | $CH_3$ | 141—143/1* | 1,5877 |
| $CH_3$ | H | H | 134—135/1 | 1,5889 |
| H | $CH_3$ | H | 143—150/1 | 1,5873 |
| $NH_2$ | H | H | 178—179/1** | — |
| $C_6H_5(CH_3)_2NH$ | H | H | 232—235/2*** | — |
| H | $NH_2$ | $CH_3$ | 200—201/1 | 1,6202 |
| H | H | $OCH_3$ | 185—186/3 | 1,5930 |

* Т. пл. 29—30°. ** Т. пл. 45°. *** Т. пл. 65°.

*Таблица 2*




| $d_4^{20}$ | Молекулярная формула | Анализ, %/₀ найдено | | | Анализ, %/₀ вычислено | | | Т. пл. гидрохлоридов, °С | $R_f$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | H | N | C | H | N | | |
| 1,0517 | $C_{14}H_{15}N$ | 85,50 | 7,31 | 7,40 | 85,28 | 7,60 | 7,10 | 119 | 0,84 |
| 1,0270 | $C_{15}H_{17}N$ | 86,30 | 8,41 | 6,50 | 85,30 | 8,06 | 6,64 | 145 | 0,85 |
| 1,0301 | $C_{15}H_{17}N$ | 86,42 | 8,17 | 6,36 | 85,30 | 8,06 | 6,64 | 142 | 0,88 |
| 1,027 | $C_{15}H_{17}N$ | 85,54 | 8,12 | 7,26 | 85,30 | 8,06 | 6,64 | 105 | 0,81 |
| — | $C_{14}H_{16}N_2$ | 78,53 | 7,92 | 13,20 | 79,20 | 7,55 | 13,20 | — | 0,89 |
| — | $C_{22}H_{24}N_2$ | 83,37 | 7,81 | 7,58 | 83,50 | 7,5 | 8,80 | — | 0,93 |
| 1,1027 | $C_{15}H_{18}N_2$ | 79,80 | 8,40 | 12,20 | 79,60 | 7,96 | 12,39 | — | 0,87 |
| 1,0837 | $C_{15}H_{17}ON$ | 79,10 | 8,60 | 6,10 | 79,29 | 7,4 | 6,16 | 134 | 0,67 |

лученные продукты отделяются отгонкой (табл. 2). Индивидуальность алкилированных аминов доказана ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (д/х) смесью эфир: бензол, 1:2 (проявитель—металлический йод).

Б. Аналогично А, с той лишь разницей, что стирол прикапывается к нагретой до 115—140° и перемешиваемой в течение 1—1,5 часа смеси амина и натрия.

## β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

### XV. ՍՏԻՐՈԼԻ ԱՄԻՆԱՎՈՐՈՒՄ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ, ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. Ա. ՍԱՐՈՒՄՅԱՆ

*Ցույց է տրված, որ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ արոմատիկ մոնո- և դիամինների ալկիլումը ստիրոլով իրականացվում է բարձր ջերմաստիճանում (110—140°), երկարատև (5—6 ժամ) տաքացմամբ։ Բարձր ելքերով ստացվում են միայն համապատասխան երկրորդային ալիֆատիկ արոմատիկ ամիններ։ Արոմատիկ առաջնային ամիններում, ի տարբերություն ալիֆատիկ ամինների, ամինավորումն ընթանում է միայն առաջնային ամինախմբի ջրածնի ատոմներից մեկի հաշվին։ Արդյունքները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում։*

## THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF β,γ-UNSATURATED AMINES

### XV. AMINATION OF STYRENE BY AROMATIC AMINES IN THE PRESENCE OF METALLIC SOD.UM

G. T. MARTIROSSIAN, E. A. GRIGORIAN and E. A. SAROUMIAN

It has been shown, that the amination of styrene by aromatic mono- and diamines in the presence of metallic sodium to his place at high temperatures (110—140°) and by prolonged heating (5—6 hrs).

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 31 (1963).
2. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 517 (1964).
3. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
4. Авт. свид. СССР, 15031, 150522, 150523 (1962).
5. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян,* ЖОрХ, 6, 446 (1970).