ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 6, 1975

УДК 547333'31

АМИНИРОВАНИЕ α-МЕТИЛСТИРОЛА ПЕРВИЧНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Л. В. АСРАТЯН и И. Г. СОХИКЯН

Ереванский медицинский институт

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 22 X 1974

Изучено аминирование α-метилстирола первичными и вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в результате реакции с хорошими выходами получаются ожидаемые вторичные и третичные амины, содержащие β-фенилпропильную группу. Установлено, что в реакциях аминирования α-метилстирол значительно уступает по активности стиролу.

Табл. 2, библ. ссылок 6.

Катализируемое щелочными металлами С-алкилирование α-метилстирола протекает весьма сложно из-за участия метильной группы при образовании промежуточных карбанионов [1,2].

В развитие наших исследований по аминированию сопряженных диенов [3,4] и активированных олефинов [5,6] было интересно изучить аминирование α-метилстирола первичными и вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия. Следовало ожидать, что в молекуле α-метилстирола из-за электронных эффектов метильной группы аминирование должно протекать труднее, чем в случае стирола. Правильность наших рассуждений была доказана методом конкурирующих реакций. Так, при аминировании эквимольной смеси α-метилстирола и стирола пиперидином получаются N-(β-фенилэтил)-(80%) и N-(β-фенилпропил)пиперидины (4%).

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + C_6H_5C(CH_3){=}CH_2 + (CH_2)_5NH \xrightarrow{Na}$$
$$\longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2N(CH_2)_5 + C_6H_5CH(CH_3)CH_2N(CH_2)_5$$

Аналогично доказано, что α-метилстирол по активности уступает и изопрену.

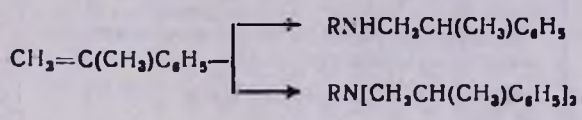
Нами было показано, что несмотря на наличие метильной группы аминирование α-метилстирола первичными и вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия в отличие от С-аликлирования протекает гладко, без побочных реакций и приводит к ожидаемым аминам, содержащим β-фенилпропильную группу с высокими выходами.

Методом ГЖХ по ходу реакции в случае диэтиламина, пиперидина и морфолина было показано, что по активности эти амины располагаются в ряд

$$(CH_2)_5NH > (C_2H_5)_2NH > O(CH_2CH_2)_2NH$$

Реакция в случае пиперидина протекает с саморазогреванием и завершается за 10—15 мин., приводя к N-(β-фенилпропил)пиперидину с выходом 81%, в то время как в случае диэтиламина после часового кипячения реакционной смеси продукт аминирования получается с выходом 36% и только через 2 часа выход N-диэтил-,N-(β-фенилпропил)амина доходит до 79% и далее почти не увеличивается. Значительно труднее реагирует морфолин (за 1 час нагревания до 110—120° N-(β-фенилпропил)морфолин получается лишь с выходом 14%, за 2 часа—22%, 6 час.—54%, 10 час.—62%).

Как и следовало ожидать, в случае первичных аминов получается смесь соответствующих вторичных и третичных аминов



Экспериментальная часть

Индивидуальность всех полученных аминов доказана методом ГЖХ и ИК спектроскопией.

Аминирование α-метилстирола первичными и вторичными аминами. Смесь 0,1 моля соответствующего амина, 0,1 моля α-метилстирола и 0,1—0,2 *г* мелконарезанного натрия перемешивалась от 15 мин. до 10 час. По ходу реакции время от времени снималась хроматограмма на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7—2 *л/час*, длина колонки 1 *м*, температура 70—270°, твердая фаза—ПДЭГС—10%, на хроматоне Н).

После завершения реакции перегонкой выделялись продукты реакции.

Метил- и диметиламины пропускались через реакционную смесь в течение 1,5—2 час. (табл. 1,2).

Аминирование эквимольной смеси стирола и α-метилстирола пиперидином. Смесь 10,4 *г* (0,1 моля) стирола, 11,8 *г* (0,1 моля) α-метилстирола, 8,5 *г* (0,1 моля) пиперидина и 0,2 *г* натрия перемешивалась в течение 30 мин. Через 5—10 мин. температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается до 70°. Получено 15 *г* (79,4%) N-(β-фенилэтил)пиперидина, т. кип. 98—101°/2 *мм*, т. пл. пикрата 141—142°, n_D^{20} 1,5204 [5] и 0,8 *г* (3,9%) N-(β-фенилпропил)пиперидина, т. кип. 110—111°/3 *мм*, т. пл. пикрата 118°, n_D^{20} 1,5170.

Таблица 1

Аминирование α-метилстирола первичными и вторичными аминами в присутствии натрия при соотношении реагентов 1 : 1

Исходный амин	Условия реакции	Выходы полученных аминов, %	
		вторичный	третичный
Диметиламин	Сухой диметиламин пропущен через реакционную смесь в течение 1,5 часа	—	85
Диэтиламин	Реакционная смесь нагревалась при 65—70°, 3 час.	—	73
Пиперидин	Реакционная смесь перемешивалась 30 мин., температура смеси за 10—15 мин. самопроизвольно поднимается до 70°	—	81
Морфолин	Реакционная смесь нагревалась при 110—120°, 10 час.	—	58
Метиламин	Сухой метиламин пропущен через реакционную смесь в течение 2 час.	28	44
н-Бутиламин	Реакционная смесь перемешивалась 1 час, температура смеси за 25—30 мин. самопроизвольно поднимается до 45°	52	11
Циклогексиламин	Реакционная смесь нагревалась при 65—70° 5 час.	29	31
Бензиламин	Реакционная смесь нагревалась при 105° 1 час.	35	39
	Опыт проведен аналогично предыдущему с той лишь разницей, что взят двойной избыток бензиламина.	54	12

Аминирование эквимольной смеси α-метилстирола и изопрена пиперидином. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 6,8 *г* (0,1 моля) изопрена, 11,8 *г* (0,1 моля) α-метилстирола, 8,5 *г* (0,1 моля) пиперидина и 0,2 *г* натрия получено 6,7 *г* (44%) N-3-метилбутен-2-илпиперидина, т. кип. 71—73°/10 *мм*, т. пл. пикрата 143—144°, n_D^{20} 1,4698 [6] и 2,43 *г* (12%) N-(β-фенилпропил)пиперидина.

α-ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈԼԻ ԱՄԻՆԱՑՈՒՄԸ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Ի. Գ. ՍՈՒԽԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է α-մեթիլստիրոլի ամինացումը առաջնային և երկրորդային ամիններով։ Ցույց է տրվել, որ նատրիումի կատալիտիկ քանակության առկայությամբ ռեակցիան ընթանում է հարթ և արդյունքում ստացվում են սպասվելիք երրորդային ամինները։

Таблица 2

$RR'NCH_2CH(CH_3)C_6H_5$

R	R′	Т. кип., °С/ *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, % найдено C	H	N	вычислено C	H	N	Т. пл. пикрата, °С
CH_3	CH_3	70—71/4	0,9067	1,4995	81,43	11,27	8,41	80,98	10,43	8,59	97
C_2H_5	C_2H_5	113—114/12	0,9017	1,4974	80,76	11,31	7,31	81,67	10,99	7,34	76
$(CH_2)_5$		110—111/3	0,9546	1,5170	82,71	10,64	7,23	82,75	10,34	6,91	118
$O(CH_2CH_2)_2$		125—126/4	1,0163	1,5206	76,83	9,86	6,71	76,90	9,27	6,83	129
н-C_4H_9	H	89—90/1	0,9132	1,4962	81,12	11,36	7,31	81,67	10,99	7,34	139—140*
н-C_4H_9	$CH_2CH(CH_3)C_6H_5$	165—167/1	0,9481	1,5208	86,00	10,23	4,36	85,43	10,03	4,54	121
CH_3	H	55—56/9	0,9546	1,5294	80,70	10,15	10,11	80,55	10,06	9,39	160—162*
CH_3	$CH_2CH(CH_3)C_6H_5$	173—174/4,5	0,9722	1,5369	85,78	9,66	4,96	85,40	9,36	5,24	136
C_6H_{11}	H	133—134/2	0,9493	1,5170	83,06	10,95	6,23	82,95	10,60	6,45	149
C_6H_{11}	$CH_2CH(CH_3)C_6H_5$	224—227/2	0,9899	1,5444	86,18	10,07	4,01	85,97	9,85	4,18	—
$C_6H_5CH_2$	H	146—147/2	1,0212	1,5600	85,31	7,97	6,48	85,33	8,44	6,23	152*
$C_6H_5CH_2$	$CH_2CH(CH_3)C_6H_5$	201—203/0,5	1,0601	1,5923	86,90	7,95	4,31	87,47	8,45	4,08	—

* Приводится температура плавления гидрохлорида.

THE AMINATION OF α-METYLSTYRENE WITH PRIMARY AND SECONDARY AMINES

G. T. MARTIROSSIAN, L. V. HASRATIAN and I. G. SOKHIKIAN

The amination of α-methylstyrene with primary and secondary amines has been studied.

It has been shown that the reaction is very smooth in the presence of catalytic amounts of sodium and produces secondary and tertiary amines containing β-phenylpropyl group as expected.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Kobobielski, H. Pines*, J. Am. Chem. Soc., 79, 5820 (1957).
2. *J. Shabtai, H. Pines*, J. Org. Chem., 26, 4225 (1961).
3. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян*, Изв. АН Арм. ССР, 17, 517 (1964).
4. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 31 (1963).
5. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян*, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
6. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян*, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).