

УДК 547333'31.

АМИНИРОВАНИЕ *m*- и *n*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОВ ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Л. В. АСРАТЯН, Э. А. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов, Ереван

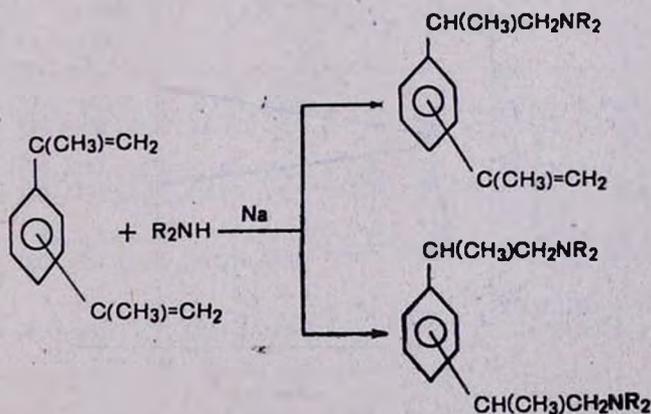
Поступило 23 I 1975

Изучено аминирование *m*- и *n*-диизопропенилбензолов (ДИБ) вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в зависимости от условий можно направить реакцию в сторону образования как моно-, так и диаминов.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 5.

Аминирование активированных олефинов и сопряженных диенов в присутствии каталитических количеств натрия является простым и удобным способом синтеза аминосоединений, содержащих β,γ -непредельные [1—3] и β -арилалкильные группы [4,5]. Было интересно проверить возможность образования α,ω -диаминов при помощи этой реакции. С этой целью нами изучено аминирование *m*- и *n*-диизопропенилбензолов вторичными аминами (диметиламин, диэтиламин, пиперидин и морфолин).

Оказалось, что оба изомера ДИБ легко и гладко аминируются в присутствии каталитических количеств натрия, причем, в зависимости от условий эксперимента удается направить реакцию в сторону образования либо моноаминов, либо диаминов (табл. 1).



Как видно из данных таблицы, легче всего происходит аминирование пиперидином. Труднее всех реагирует морфолин.

Таблица 1

Аминирование *m*- и *p*-динизопропенилбензолов вторичными аминами

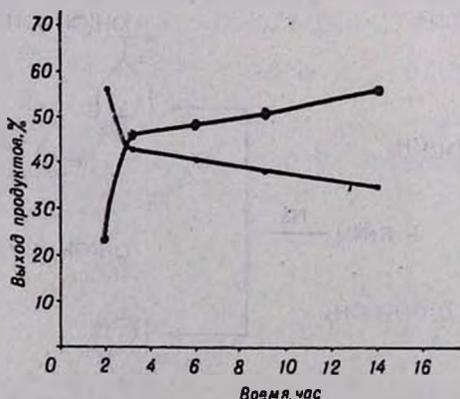
Изомер	Исходный амин	Условия реакции			Выходы полученных аминов, %	
		мольное соотношение ДИБ/амин	растворитель	продолжительность реакции, мин	моноамин	диамин
<i>p</i>	диметиламин	1:1*	бензол	150	78	13
<i>p</i>		1:4**		60		
<i>m</i>		1:1*	бензол	150	52	12
<i>m</i>		1:1*		150	36	34
<i>m</i>		1:4*		360	—	87
<i>p</i>	диэтиламин	1:1***	—	120	54	12
<i>p</i>		1:4***		120	60	29
<i>m</i>		1:1***		120	36	19
<i>m</i>		1:3***		120	46	24
<i>p</i>	пиперидин	1:1*	бензол	20	79	6
<i>p</i>		1:1*		—		
<i>p</i>		1:4*	бензол	20	7	88
<i>m</i>		1:1*		20	49	5
<i>m</i>		1:1*		20	44	14
<i>m</i>		1:3*	—	20	5	73
<i>p</i>		морфолин	1:1***	—	180	58
<i>p</i>	1:4***		180		39	35
<i>m</i>	1:1***		180		39	19
<i>m</i>	1:4***		180		31	38

* Реакция протекает с саморазогреванием при 50–85°.

** Исходный диметиламин пропускается при т. пл. *p*-ДИБ.

*** Реакция проводится при т. кип. исходного амина.

Для определения оптимальных условий синтеза ход реакции контролировался с помощью ГЖХ (рис.). Как видно из рисунка, первоначально превалирует моноамин, который со временем превращается в диамин.

Рис. Хроматографический контроль реакции диэтиламина с *m*-динизопропенилбензолом при мольном соотношении $(C_2H_5)_2NH$: *m*-ДИБ=4:1.

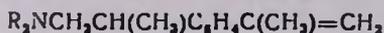
○ — моноаминовый продукт, ● — диаминированный продукт.

Высокие выходы продуктов реакции, доступность исходных и простота эксперимента позволяют предложить аминирование изомерных диизопропенилбензолов в качестве удобного препаративного метода получения *m*- и *p*-(β-диалкиламиноизопропил)-α-метилстиролов и соответствующих α,ω-диаминов.

Экспериментальная часть

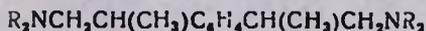
Аминирование *m*- и *p*-диизопропенилбензолов вторичными аминами. Смесь 0,1 моля ДИБ, 0,1—0,4 моля вторичного амина, 0,1 г неозда «Д» и 0,1 г натрия перемешивается (при осуществлении реакции в растворе берется 40 мл абс. бензола).

Таблица 2



R ₂	Изомер	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Вычислено, %			Найдено, %			Т. пл. пикрата, °C
					С	Н	N	С	Н	N	
(CH ₃) ₂	<i>n</i>	99—101/1	0,9214	1,5196	82,75	10,34	6,91	83,07	9,88	7,44	186—137 110
	<i>m</i>	89—90/1	0,9189	1,5177				82,18	10,91	6,64	
(CH ₃) ₅	<i>n</i>	151—153/2	0,9622	1,5372	83,95	10,29	5,76	83,59	10,41	5,72	136 148—149
	<i>m</i>	141—143/2	0,9703	1,5326				84,19	10,11	5,98	
(C ₂ H ₅) ₂	<i>n</i>	115—117/1	0,9243	1,5166	83,12	10,82	6,06	83,64	10,49	5,87	128 83
	<i>m</i>	99—100/1	0,9160	1,5117				83,44	11,09	6,27	
O(CH ₂ CH ₂) ₂	<i>n</i>	136—137/1	1,0182	1,5385	78,36	9,38	5,71	78,88	10,08	5,47	138 116
	<i>m</i>	145—147/2	1,0113	1,5360				77,96	10,01	5,63	

Таблица 3



R ₂	Изомер	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Вычислено, %			Найдено, %			Т. пл. пикрата, °C
					С	Н	N	С	Н	N	
(CH ₃) ₂	<i>n</i>	145 (4,5)	0,9069	1,4982	77,42	11,29	11,29	78,22	11,00	11,88	230 82
	<i>m</i>	128—129 (4)	0,9023	1,4961				77,81	10,66	11,49	
(C ₂ H ₅) ₂	<i>n</i>	169—171 (4)	0,8946	1,4953	78,95	11,84	9,21	80,32	11,96	8,87	139—140 88—89
	<i>m</i>	133—134 (3)	0,8918	1,4918				79,51	12,23	9,02	
(CH ₃) ₅	<i>n</i>	55—56*	—	—	80,48	10,98	8,54	81,03	10,82	8,46	174 115
	<i>m</i>	180—181 (2)	0,9632	1,5200				81,20	10,68	8,71	
O(CH ₂ CH ₂) ₂	<i>n</i>	67*	—	—	72,29	9,64	8,43	73,01	10,11	8,23	220 180
	<i>m</i>	203—205 (3)	1,0451	1,5269				72,06	9,72	7,99	

* Т. пл. амина, °C.

В случае пиперидина начинается бурная экзотермическая реакция, температура реакционной смеси быстро поднимается до 70—80° и реак-

ция заканчивается за 10—20 мин. В случае диэтиламина и морфолина реакционная смесь кипятится от 2 до 3 час. Диметиламин в газообразном состоянии пропускается через реакционную смесь в течение 1—6 час. После завершения реакции перегонкой получены моно- и диамины, индивидуальность которых доказывалась при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7—1,9 л/час, длина колонки 1 м, температура 100—280°, твердая фаза ПДЭГС 10% на хроматоне Н).

В ИК спектрах всех полученных аминов обнаружены полосы поглощения в области 1310—1360 см^{-1} , характерные для $-\text{C}-\text{N}$ группы. Кроме того, для моноаминов обнаружены полосы поглощения в областях 840, 1640, 3080 см^{-1} , характерные для $-\text{CR}=\text{CH}_2$ группы.

Վ- եւ պ-դիէթիլամինի և մորֆոլինի արեւմտական ամինների ստացումը երկրորդային ամիններից

Լ. Վ. ՀԱՍՐԱՏՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Վ- և պ-դիէթիլամինների արեւմտական ամիններից ստացումը երկրորդային ամիններից՝ մետաղական նատրիումի կատալիտիկ քանակությամբ ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ կախված պայմաններից ռեակցիան կարելի է ուղղել ինչպես մոնո-, այնպես էլ դիամինների ստացման ուղղությամբ:

AMINATION OF *m*- AND *p*-DIISOPROPENYLBENZENES BY SECONDARY AMINES

L. V. HASRATIAN, E. A. GRIGORIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

Amination of *m*- and *p*-diisopropenylbenzenes by secondary amines in the presence of catalytic amounts of metallic sodium has been studied.

It has been shown that the reaction can be directed toward formation of either mono- or diamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 517 (1964).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 423 (1967).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, 16, 31 (1963).
4. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
5. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).