

УДК 547.253.3+547.288.2+547.333'31:

АМИНИРОВАНИЕ И ИМИНИРОВАНИЕ *m*- и *p*-(β-ДИАЛКИЛ-АМИНОИЗОПРОПИЛ)-α-МЕТИЛСТИРОЛОВ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

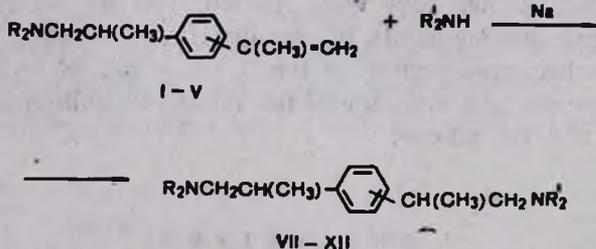
Поступило 11 II 1975

Изучено аминирование и иминирование *m*- и *p*-(β-диалкиламиноизопропил)-α-метилстиролов в присутствии каталитических количеств натрия.

Разработан способ получения несимметричных α,ω-диаминов и аминоальдегидов. Табл. 2, библи. ссылок 2.

Недавно нами осуществлено аминирование *m*- и *p*-диизопропенилбензолов (ДИБ) [1].

В настоящей работе с целью изучения возможности синтеза несимметричных α,ω-диаминов нами изучено взаимодействие *m*- и *p*-(β-диэтиламиноизопропил)-α-метилстиролов (I) и (II), *m*-(β-морфолилизопропил)-α-метилстирола (III), *m*- и *p*-(β-пиперидилизопропил)-α-метилстиролов (IV) и (V) со вторичными аминами в присутствии каталитических количеств натрия.

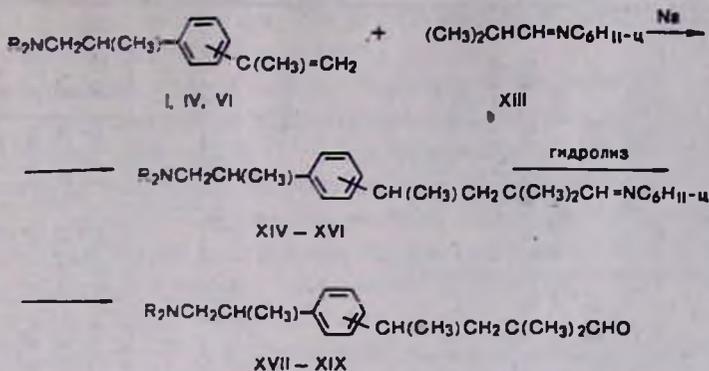


VII. *m*-, R₂=(C₂H₅)₂, R'₂=(CH₃)₂; VIII. *m*-, R₂=(C₂H₅)₂, R'₂=(CH₃)₂;

IX. *p*-, R₂=(C₂H₅)₂, R'₂=(CH₃)₂; X. *m*-, R₂=O(CH₂CH₃)₂, R'₂=(CH₃)₂;

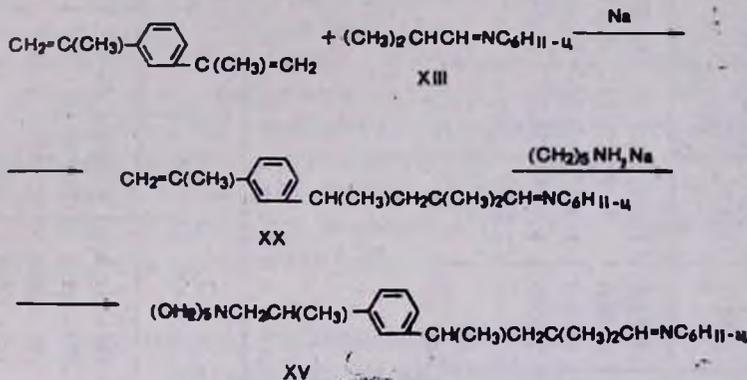
XI. *m*-, R₂=(CH₃)₂, R'₂=(CH₃)₂; XII. *p*-, R₂=(CH₃)₂, R'₂=(CH₃)₂.

Взаимодействием II, IV и *p*-(β-диметиламиноизопропил)-α-метилстирола (VI) с *N*-изобутилиденциклогексиламином (XIII) получены аминимины XIV—XVI, гидролиз которых приводит к соответствующим аминоальдегидам XVII—XIX (табл. 2) [2].



XIV, XVII, *m*-, R₂=(C₂H₅)₂; XV, XVIII, *m*-, R₂=(CH₃)₅; XVI, XIX, *p*-, R₂=(CH₃)₂.

На примере XV нами доказана возможность получения аминноиминового первоначальным частичным иминированием *m*-ДИБ с последующим аминированием продукта реакции.



Экспериментальная часть

Аминирование *m*- и *p*-(β-диалкиламинопропил)-α-метилстиролов вторичными аминами. При перемешивании смеси 0,1 моля *m*- или *p*-(β-диалкиламинопропил)-α-метилстирола, 0,1 моля вторичного амина, 0,5 г неозона Д и 0,1 г натрия температура самопроизвольно поднимается до 40–60°. Через 0,5 часа реакционная смесь декантируется с натрия и перегоняется. Диметиламин пропускается через реакционную смесь в течение 1,5 часа. Данные приведены в табл. 1. Индивидуальность полученных диаминов доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7–2,0 л/час, длина колонки 1 м, температура 170–280°, твердая фаза ПДГЭС 10%, на хроматоне Н).

Иминирование *m*- и *p*-(β-диалкиламинопропил)-α-метилстиролов *N*-изобутилиденциклогексиламинол. Смесь 0,1 моля *m*- или *p*-(β-диалкиламинопропил)-α-метилстирола, 0,1 моля XIII, 0,05 г неозона Д и 0,1 г натрия нагревается при 100°. Ход реакции контролируется с по-

Таблица 1

Диаминны VII—XII

Исходные		Диамин, выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Вычислено, %			Найдено, %			Т. пл. пикрата, °C
амино- олефин	вторичный амин					С	Н	N	С	Н	N	
I	(CH ₃) ₂ NH	VII, 79,2	128—129/2	0,8926	1,4946	78,26	11,59	10,15	77,19	10,86	10,99	81—82
I	(CH ₃) ₂ NH	VIII, 85,6	155—157/1	0,9306	1,5078	79,74	11,39	8,87	79,60	11,91	8,12	161—162
II	.	IX, 74,1	168—170/1	0,9260	1,5057	79,74	11,39	8,87	79,67	12,12	8,37	164
III	.	X, 87,4	188—189/1	0,9963	1,5208	76,33	10,33	8,48	76,51	10,87	9,04	131—132
IV*	.	XI, 77,0	180—182/2	—	1,5202	—	—	—	—	—	—	114—115
V*	.	XII, 71,9	55—56**	—	—	—	—	—	—	—	—	173

* Диаминны описаны в [1]. ** Т. пл. диамина.

Таблица 2

Аминоимины XIV—XVI

Изомер	R ₁	R ²	Продукты реакции, выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Вычислено, %			Найдено, %		
							С	Н	N	С	Н	N
ж-	(C ₂ H ₅) ₂	η-C ₆ H ₁₁ N	XIV, 71,2	212—212,5/3	0,9309	1,5027	81,25	11,46	7,29	80,36	11,40	8,27
ж-	(CH ₃) ₃	.	XV, 88,8	220—221/2	0,9649	1,5146	81,81	11,11	7,08	81,61	10,75	8,03
л-	(CH ₃) ₂	.	XVI, 84,1	226—229/8	0,9492	1,5081	80,90	11,23	7,87	79,72	12,08	7,42
ж-	(C ₂ H ₅) ₂	O	XVII, 56,1	188—192/5	0,9522	1,5108	79,21	10,88	4,62	80,93	9,93	5,87
ж-	(CH ₃) ₃	.	XVIII, 73,0	169—172/1	0,9864	1,5119	80,00	10,47	4,44	80,91	11,12	3,76
л-	(CH ₃) ₂	.	XIX, 67,9	170—173/3	0,9536	1,5043	78,54	10,54	5,09	77,93	10,58	5,83

мощью ГЖХ. Иминирование завершается за 14 час., реакция же с IV и VI заканчивается за 0,5 часа. После завершения реакции смесь декантируется с натрия и перегоняется (табл. 2).

Индивидуальность полученных аминоиминов доказана методом ГЖХ. В ИК спектрах полученных продуктов обнаружены полосы поглощения в области $1680-1673 \text{ см}^{-1}$, характерные для $-C=N$ -группы.

Гидролизом аминоиминов 10% водным раствором H_2SO_4 ($70-85^\circ$, 1-3 час.) с последующим подщелочением получены соответствующие аминокальдегиды. Индивидуальность их доказана методом ГЖХ. В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения в областях $2700, 1728 \text{ см}^{-1}$, характерные для СНО группы.

*N-2,2-Диметил-4-(*m*-изопропенилфенил)амилиденциклогексилламин (XX)*. Смесь 31,6 г (0,2 моля) *m*-ДИБ, 30,6 г (0,2 моля) XIII, 0,1 г неозона Д и 0,2 г натрия нагревается при $110-120^\circ$ 0,5 часа. После декантирования с натрия перегонкой получено 48,9 г (78,7%) XX с т. кип. $168-169^\circ/1 \text{ мм}$, d_4^{20} 0,9512, n_D^{20} 1,5230. Найдено %: С 84,41; Н 11,24; N 4,31. $C_{22}H_{33}N$. Вычислено %: С 84,88; Н 10,62; N 4,50. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в областях 1673 ($-C=N$ -группа) и $840, 1673 \text{ см}^{-1}$ ($CR_1R_2=CH_2$ группа).

Аминирование XX пиперидином. Смесь 31,1 г (0,1 моля) XX, 8,5 г (0,1 моля) пиперидина, 0,05 г неозона Д и 0,1 г натрия нагревается до 40° , после чего начинается экзотермическая реакция и температура самопроизвольно поднимается до 65° . Перегонкой получено 28,67 г (72,4%) XV с т. кип. $230-232^\circ/3 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5149.

Идентичность полученного вещества с XV, полученным иминированием IV, доказана при помощи ГЖХ.

մ- և պ-(β-դիալկիլստիրենաիմինացիոնոմիլ)-α-մեթիլստիրենի
ստիրենաիմինացիոնոմիլի ստիրենաիմինացիոնոմիլի

Լ. Վ. ՀԱՍՐԱՏՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ա. Տ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մ- և պ-(β-դիալկիլստիրենաիմինացիոնոմիլ)-α-մեթիլստիրենի ամինացումը և իմինացումը մետաղական նատրիումի կատալիտիկ քանակությոնների ներկայությամբ: Մշակված է α, ω-դիամինների և ալդեհիդամինների ստացման եղանակ:

AMINATION AND IMINATION OF *m*- AND *p*-(β-DIALKYL-AMINOISOPROPYL)-α-METHYL STYRENES

L. V. HASRATIAN, A. Ts. MALKHASSIAN, A. Ts. KAZARIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

The amination and imination of *m*- and *p*-(β-dialkylaminoisopropyl)-α-methyl styrenes in the presence of catalytic amounts of sodium have been studied.

A method of synthesis of asymmetric α,ω -diamines and aldehyde amines has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 551 (1975).
2. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).