

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.53:547.333+547.315.224+547.315.2261

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXXII. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗИЛ- И ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНОВ
СТИРОЛОМ, БУТАДИЕНОМ И ИЗОПРЕНОМ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
продуктов, Ереван

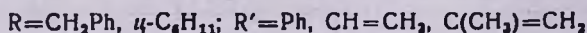
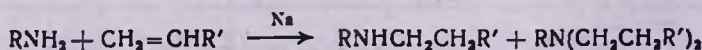
Поступило 1 XII 1975

Показано, что алкилирование бензил- (I) и циклогексилamina (II) стиролом (III), бутадиеном (IV) и изопреном (V) в присутствии каталитических количеств натрия приводит к соответствующим моно- и диалкилированным продуктам. Взаимодействие продуктов моноалкилирования с III, IV или V с высокими выходами получены смешанные третичные амины.

Табл. 2, библиограф. ссылки 2.

Ранее было установлено, что алкилирование пропил- и бутиламинов (VI, $K_s = 2,8 \cdot 10^{-4}$) стиролом в зависимости от соотношения компонентов можно направить в сторону образования вторичного или третичного аминов. В отличие от этого в случае изопрена из-за внутримолекулярного протонирования промежуточного карбаниона не удается остановить реакцию на стадии моноалкилирования [1].

Настоящая статья является продолжением этих исследований и посвящена взаимодействию бензил- (I, $K_s = 2,3 \cdot 10^{-5}$) и циклогексиламинов (II, $K_s = 4,4 \cdot 10^{-4}$) со стиролом (III), бутадиеном (IV) и изопреном (V) в присутствии каталитических количеств натрия (табл. 1).

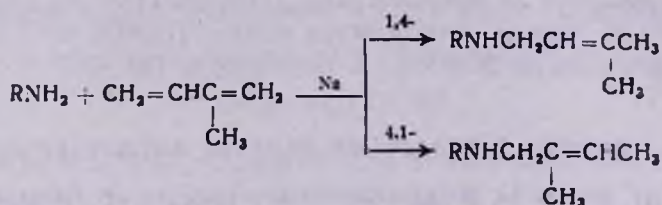


Исходя из значений K_s I и II можно было ожидать, что алкилирование II должно протекать легче, чем I. Однако, как видно из данных табл. 1, алкилирование I по сравнению с II протекает быстрее и завершается за час. Этот факт, по-видимому, можно объяснить превалярованием стерических препятствий в II над электронными в I. Справедливость такого заключения видна также на примере взаимодействия I и II с III. Так, если при изменении мольного соотношения I и III удастся направить реакцию преимущественно в сторону образования вторичного и третичного аминов, то в случае II даже при соотношении 1:2 в ос-

Исходные реагенты		Амин: олефин, моли	Продолжительность взаимного действия, час	Выход, %		Т. кип., °С/мм		n ²⁰ _D		d ²⁰ ₄		N, %			
амин	олефин			вторич. амин	третич. амин	вторич. амин	третич. амин	вторич. амин	третич. амин	вторич. амин	третич. амин	вторич. амин		третич. амин	
												най-дено	вычислено	най-дено	вычислено
VI*	III	2:1	1	51	29	163/5	2.0/5	1,5665	1,5786	1,0456	1,0923	6,69	6,63	4,36	4,43
		1:2		16	53										
		2:1	1	29	46										
I	V	1:2		6	51	105—106/1	175—176/1	1,5230	1,5460	0,9447	0,7498	7,23	7,36	5,01	4,79
		2:1		83	7										
		1:1	1	68	24										
II	III	1:2		23	58	85—86/5	96—97,5	1,5189	1,5130	0,9857	0,9271	8,82	8,69	6,40	6,51
			1	77	—										
		2:1	3	79	12										
I	IV	1:1	1	60	2	125/4	135,4	1,4669	1,4580	0,8520	0,8728	10,25	10,00	6,88	7,22
			3	67	23										
		1:2	1	68	5										
II	V		3	61	33	110/5	135/5	1,5202	1,5161	0,9183	0,9394	8,26	8,00	6,13	5,76
		2:1		23	56										
		1:1	1	18	63										
II	V	1:2		13	77	87—88/5	115—116/5	1,4711	1,4770	0,8703	0,8797	8,39	8,43	6,14	5,95
			1	39	26										
		2:1	3	35	42										
I	V	1:1	1	29	28	110/5	135/5	1,5202	1,5161	0,9183	0,9394	8,26	8,00	6,13	5,76
			3	27	50										
		1:2	1	13	74										
II	V		3	5	84	87—88/5	115—116/5	1,4711	1,4770	0,8703	0,8797	8,39	8,43	6,14	5,95
		2:1		53	19										
		1:1	1	46	14										
II	V	1:2		48	21	87—88/5	115—116/5	1,4711	1,4770	0,8703	0,8797	8,39	8,43	6,14	5,95
			1	52	10										
		2:1	3	71	11										
II	V	1:1	1	40	7	87—88/5	115—116/5	1,4711	1,4770	0,8703	0,8797	8,39	8,43	6,14	5,95
			3	45	9										
		1:2	1	46	7										
II	V		3	51	25	87—88/5	115—116/5	1,4711	1,4770	0,8703	0,8797	8,39	8,43	6,14	5,95
		2:1		53	19										
		1:1	1	46	14										

* Данные работы [1].

новном образуется вторичный амин. При взаимодействии I и II с IV основным продуктом реакции является третичный амин, с V — вторичный, что объясняется меньшей электрофильностью V по сравнению с IV. Все полученные амины по ГЖХ являются индивидуальными продуктами. Исключение составляют амины, полученные из V, которые являются смесью двух вторичных аминов в соотношении 3,5 : 1. Можно было предположить, что имеет место изомеризация продукта 1,4-присоединения в енамин или имин [2, 3]. Однако тот факт, что состав смеси после многочасового кипячения с 10% серной кислотой и дальнейшего подщелачивания не меняется, свидетельствует о том, что на самом деле имеют место как 1,4-, так и 4,1-присоединения.



На примере взаимодействия пиперидина с V также было установлено образование продуктов 1,4- и 4,1-присоединения в соотношении 3,5:1. В соответствии с этим смесью двух веществ являются и смешанные третичные амины, содержащие C_5H_9 группу.

Исходя из продуктов моноалкилирования нами с высокими выходами получены смешанные третичные амины (табл. 2).

Таблица 2

Смешанные третичные амины

Исходные реагенты		Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	N, %	
вторич. амин	олефин					найденно	вычислено
I + III	IV	75	155—156/3	1,5538	0,9760	4,77	5,01
I + IV	III	74					
I + III	V	95	173—174/5	1,5435	0,9696	5,41	5,16
I + V	III	84					
I + IV	V	72	110—112/2	1,5120	0,9176	6,24	6,11
I + V	IV	95					
II + III	IV	79	153—155/5	1,5219	0,9453	5,47	5,44
II + IV	III	77					
II + III	V	72	157—158/3	1,5155	0,9867	5,33	5,13
II + V	III	63					
II + IV	V	72	103—104/4	1,4781	0,8657	6,17	6,33
II + V	IV	93					

Индивидуальность полученных продуктов установлена с помощью ГЖХ, структура—ИК спектроскопией и данными элементного анализа.

Экспериментальная часть

Взаимодействие первичных и вторичных аминов с III, IV и V. Смесь 0,1—0,2 моля амина, 0,1—0,2 моля III или V, 0,1 г натрия и 0,05 г неозона «Д» перемешивали при 40° 1—3 часа. В случае IV в смесь 0,1—0,2 моля амина, 0,1 г натрия, 0,05 г неозона «Д» подавали 0,1—0,2 моля IV, перемешивание продолжали при 40° 1—3 часа. Перегонкой выделены продукты реакции.

При получении смешанных третичных аминов брали 3-кратный избыток олефина по отношению к вторичному амину, реакционную смесь перемешивали 3 часа при 40°.

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, неподвижная фаза—ИДЭГС 10% на хроматоне Н, размер колонки 2000×3 мм, температура 160—250°.

β,γ-ԱՆԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

XXXII. ԲԵՆԶԻԼ- ԵՎ ԶԻԿԼՈՇԵՔՍԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ, ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՈՎ ԵՎ ԻՋՈՊՐԵՆՈՎ

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

*Ցույց է տրված, որ բենզիլ- և ջիկլոհեքսիլամինների ալկիլացումը ստի-
րոլով, բուտադիենով և իզոպրենով նատրիումի կատալիտիկ քանակությու-
նների առկայությամբ բերում է համապատասխան մոնո- և դիալկիլացված ար-
գասիքներին:*

*Մոնոալկիլացված արգասիքների փոխազդեցությամբ շահագեցած միա-
ցություների հետ բարձր ելքերով բերում է խառը երրորդային ամիններին:*

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XXXII. ALKYLATION OF BENZYL AND CYCLOHEXYLAMINES
WITH STYRENE, BUTADIENE AND ISOPRENE

A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It was shown that alkylation of benzylamine (I) and cyclohexyl-
amine (II) with styrene (III), butadiene (IV), and Isoprene (V) in the
presence of catalytic amounts of metallic sodium leads to mono and di-
alkyl products. The former produce mixed tertiary amines in high yields
when reacted with unsaturated compounds III, IV or V.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
2. Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 20, 275 (1967).
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 494 (1972).