

УДК 547.551+547.322+541.128.1

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXVIII. С-АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИАЛКИЛАНИЛИНОВ
 ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

М. Г. ВОСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН, А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

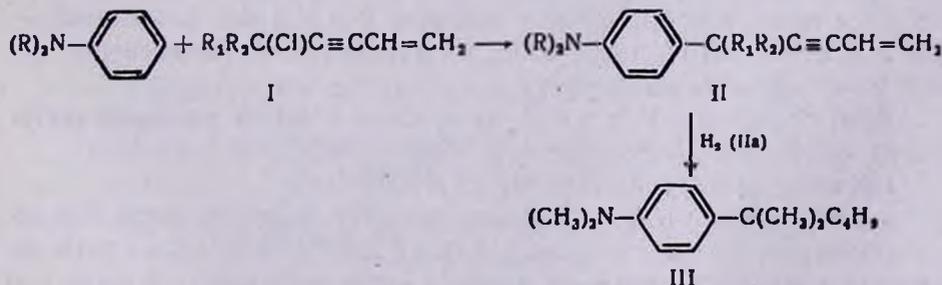
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 II 1976

Получены *para*-алкенил-N,N-диалкиланилины взаимодействием ениновых хлоридов с диалкиланилинами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Неомотря на многочисленные данные, касающиеся замещения галогена вторичными аминами в винилацетиленовых системах [1], вопрос о вовлечении в эту реакцию третичных аминов до сих пор остается почти открытым. Известно лишь [2], что триметиламин с некоторыми ениновыми хлоридами по аналогии со вторичными аминами дает четвертичные аммониевые соли кумуленовой структуры. Для того чтобы каким-то образом восполнить этот пробел, нами была проведена реакция между хлоридами I и диалкиланилинами. Оказалось, что взаимодействие, протекающее при комнатной температуре, приводит не к ожидаемым анилиновым солям, а к замещенным N,N-диалкиланилинам II, т. е. протекает не N-, а C-алкенилирование в *para*-положение исходного анилина



IIa. R=R₁=R₂=CH₃; IIб. R=R₂=CH₃, R₁=C₂H₅;

IIв. R=CH₃, R₁=H, R₂=C₂H₅; IIг. R=C₂H₅, R₁=R₂=CH₃.

Интересно, что продукты реакции выделяются с удовлетворительными выходами лишь при добавке к реакционной смеси порошкообразной и однохлористой меди. В этих условиях следовало ожидать протекания реакции дегалоконденсации хлоридов I с образованием непре-

дельных углеводородов аналогично [3]. Однако в нейтральном экстракте (экс. часть), кроме непрореагировавших хлоридов, никаких других продуктов не было обнаружено.

Строение индивидуальных по ГЖХ соединений II доказано как гидрированием в III (в случае IIa), так ИК и ЯМР спектрами. В ИК спектрах имеются полосы незамещенной винильной группы (910—920, 980—995, 1605—1620, 3085—3125 см^{-1}), дизамещенной тройной связи (2220—2230 см^{-1}), а также ароматич. кольца (1540—1560 см^{-1}). В ЯМР спектре соединения IIa обнаружены сигналы метильных групп при атоме азота $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ и у четвертичного атома углерода $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, проявляющиеся в виде синглетов в областях 2,9 и 1,64 м. д. Винильные протоны образуют мультиплет с центром при 5,6 м. д., четыре ароматических протона—группу линий с центром 7 м. д., напоминающую квартет АВ системы, что характерно для *para*-дизамещенного бензола.

На основе имеющихся экспериментальных данных трудно ответить на вопрос, являются ли полученные *para*-алкенинил-*N,N*-диалкиланилины II результатом непосредственного алкилирования диалкиланилинов ениновыми хлоридами, поскольку возможно также, что они образуются путем перегруппировки промежуточных солей аналогично известным перегруппировкам *N*-алкил(алкенил)анилинов в *para*-замещенные анилины [4]. Более предпочтительным на наш взгляд является первый вариант, т. к. во втором случае трудно найти более или менее приемлемое объяснение столь большой неустойчивости предполагаемых анилиновых солей.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе Хром-4 с катарометром, колонка стальная 2 м × 3 мм, наполнитель — 5% апиезона L и 15% твина-85 на хроматоне N-AW. Газ-носитель—гелий, V=60—80 мл/мин.

ЯМР спектр снимался в CCl_4 на приборе «Varian» с рабочей частотой 60 мц. Внутренним стандартом служил ГМДС.

ИК спектры были сняты на UR-10 и ИКС-14А.

para-Алкенинил-*N,N*-диалкиланилины (II). Смесь 0,2 моля *N,N*-диалкиланилина, 0,1 моля хлорида I, 0,12 г Cu, 0,9 г CuCl , 1,8 мл воды запаивали в ампуле в атмосфере азота, а затем встряхивали 6 суток при комнатной температуре. Далее ампулу вскрывали и содержимое подкисляли разбавленной соляной кислотой и экстрагировали несколько раз эфиром (нейтральный экстракт). Из водной части органические основания высаливали поташом и извлекали эфиром (основной экстракт). Из нейтрального экстракта после удаления эфира были выделены непрореагировавшие хлориды, а из основного экстракта наряду с исходными *N,N*-диалкиланилинами соединение II (таб.).

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %	
					найдено	вычислено
IIa	37.1	128—130/2	1,5645	1,0092	6,90	6,56
IIб	22,0	144—146/3	1,5585	0,9560	6,23	6,25
IIв	22,0	145—146/3	1,5535	0,9800	5,87	6,25
IIг	16.6	145—147/3	1,5615	1,0166	5,85	5,81

4-(1,1-Диметиламил)-N,N-диметиланилин (III). 3 г IIa в 20 мл абс. спирта встряхивали в атмосфере водорода в присутствии окиси платины (по Адамсу). После поглощения рассчитанного количества водорода смесь отфильтровали и перегнали. Выделено 2,8 г (90,7%) III, т. кип. 120—122°/4 мм, n_D^{20} 1,5200, d_4^{20} 0,9082. Найдено %: C 80,80; H 11,87; N 7,5. $C_{15}H_{26}N$. Вычислено %: C 81,16; H 12,05; N 6,79.

ՀԱԳԵՅԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XXXVIII. N,N-ԴԻԱԿԻԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ C-ԱԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՀԱՌԳԵՆԻԴՆԵՐՈՎ

Մ. Գ. ՈՅԿԱՆՅԱՆ, Փ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԽՐԻՄՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ներկայից բերրի դնենք և N,N-դիալկիլանիլինների փոխազդմամբ պղնձի կատալիզատորի ներկայությամբ ստացված են պարա-ալկենիլի տեղակալված N,N-դիալկիլանիլիններ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXVIII. C-ALKYLATION OF N,N-DIALKYLAMINES WITH VINYL PROPARGYL HALIDES

M. G. VOSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN, A. P. KHRIMIAN
and Sh. H. BADANIAN

p-Alkenyl-substituted N,N-dialkylanilines have been obtained by the interaction of enynic chlorides with N,N-dialkylanilines in the presence of copper catalyts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, IUPAC Abstracts of Congress, Lectures and Scientific papers, London, 1963, 226; Angew. Chem., 75, 1034 (1963); С. А. Варта­нян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); С. А. Варта­нян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967); Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
2. С. А. Варта­нян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, 21, 170 (1968).
3. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852, 939 (1974).
4. Manfred K. Eberhard, J. Org. Chem., 37, 3649 (1972); G. Chuchani, V. Rodriguez-Uzcanga, Tetrah., 22, 2665 (1966); H. J. Hansen, Hans Schmid, Helv. Chem., 56, 105 (1973); M. J. T. Robinson, Stuart M. Rosenfeld, Tetrah. Lett., 17, 1431 (1957).