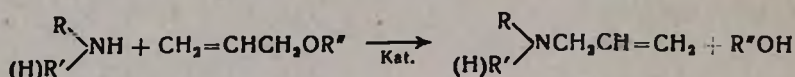


АЛЛИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ

Установлено [1—3], что комплексы переходных металлов катализируют перенос аллильной группы от аллиловых эфиров к кислотам.

Нами осуществлено аллилирование первичных и вторичных аминов аллиловыми эфирами кислот по схеме



Процесс катализируется комплексами палладия, такими как $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $\text{Pd}(\text{ац.ац.})_2$, и другими хелатными соединениями палладия в сочетании с трифенилфосфином. В качестве аллилирующего агента использовался в основном диаллилфталат.

1. Смесь 8 г бензиламина, 12 г диаллилфталата и 0,2 г $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (в два приема по 0,1 г) нагревалась до 85° . Температура самопроизвольно повышалась до 130° в течение 1 часа. Реакционная смесь обрабатывалась разбавленной соляной кислотой. Из кислых продуктов после высаливания поташом получено 7,5 г (выход 68%) бензилаллиламина с т. кип. $80^\circ/1 \text{ мм}$.

Аналогично процесс протекает с ацетилацетонатом палладия в сочетании с трифенилфосфином.

Применение растворителя, например, изопропилового спирта, снижает выход.

Проведение той же реакции в присутствии фенола и безводной соды приводит к получению наряду с бензилаллиламинном равного количества диаллилбензиламина (т. кип. $145\text{—}150^\circ/1 \text{ мм}$). Общий выход продуктов достигает 70%.

2. Смесь 14 г диэтиламина, 25 г диаллилфталата и 0,1 г $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ нагревалась в автоклаве на кипящей водяной бане 2 часа. Из смеси без ее предварительной обработки, отгонялся аллилдиэтиламин с практически количественным выходом (92%). Т. кип. $108^\circ/680 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4820$.

3. Смесь 12 г аллиламина, 40 г диаллилфталата и 0,1 г $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ нагревалась в автоклаве при 95° (на кипящей водяной бане) 1,5 часа.

Реакционная смесь перегонялась без обработки. Полученная смесь ди- и триаллиламинов после высушивания над поташом снова подвергалась перегонке. Получено 4 г диаллиламина, т. кип. $106\text{—}107^\circ/680 \text{ мм}$ и 9 г триаллиламина, т. кип. $149\text{—}150^\circ/680 \text{ мм}$ (выход продуктов 60%).

4. Смесь 17 г анилина, 25 г диаллилфталата и 0,1 г $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ нагревалась при перемешивании в условиях, аналогичных опыту 1, и обрабатывалась в тех же условиях. Получено 15 г аллиланилина (66%), т. кип. 102—104°/7 мм.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Hata, Chem. Commun., 1970, 1392.
2. K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 230 (1972).
3. H. Hey, H. Apre, Angew. Chem., 85, 983 (1973).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Н. А. ГЕВОРКЯН,
А. Ж. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1977