

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.924.5:547.233:541.49

ГОМОГЕННОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ  
 АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ  
 ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Р. А. МЕЛИКЯН,  
 М. М. ЧОБАНЯН и Н. А. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

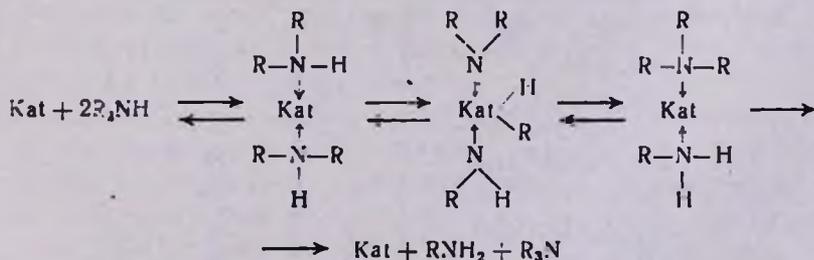
Поступило 9 VI 1976

Исследована реакция диспропорционирования дибутиламина и дициклогексил-  
 амина в присутствии комплексов переходных металлов. Найдено, что в результате  
 реакции образуются соответствующие первичные и третичные амины.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

Ранее сообщалось, что хелаты рутения в сочетании с трифенилфос-  
 фином катализируют диспропорционирование вторичных аминов [1].  
 Учитывая, что данная реакция представляет значительный теорети-  
 ческий и практический интерес, представлялось целесообразным ис-  
 следовать ее более глубоко и разносторонне.

Диспропорционирование диалкиламинов под действием соедине-  
 ний переходных металлов может протекать по одной из возможных  
 схем



В принципе не исключена возможность того, что первоначальная  
 координация каждой из двух молекул исходного амина может осущест-  
 вляться на разных металлических центрах с последующим переносом  
 гидридного водорода и алкильного фрагмента по внутримолекулярному

механизму. Аналогичный процесс может также реализовываться на биядерных каталитических центрах.

Несмотря на специфику отдельных каталитических актов общим для них является необходимость образования промежуточных гидридного и алкильного комплексов, способных принимать участие в последующих стадиях реакции.

Образование гидридного комплекса, которое может иметь место при взаимодействии аминов с переходными металлами, описано в работе [2], где методом изотопного обмена показано, что соединения  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , морфолин в присутствии некоторых комплексов  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Os}^{\text{II}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{I}}$ ,  $\text{Jr}^{\text{I}}$  образуют соответствующие гидридные комплексы.

Исходя из вышензложенного можно было ожидать, что фосфиновые комплексы металлов платиновой группы, являющиеся, как известно, наиболее активными катализаторами гомогенного гидрирования, способными отрывать водород от различных органических соединений и переносить его на непредельные субстраты, могут оказаться активными также в реакции каталитического диспропорционирования различных аминов.

Кроме того, эти катализаторы должны обладать способностью разрывать связь  $\text{N}-\text{C}$  в амине, образуя при этом  $\sigma$ -алкильный (арильный) комплекс с последующим переносом этих фрагментов к другой молекуле амина.

Для подтверждения вышензложенных предположений мы исследовали реакцию диспропорционирования некоторых вторичных аминов (дибутиламина и дициклогексиламина) в присутствии фосфиновых комплексов переходных металлов. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1  
Диспропорционирование дибутиламина  
в присутствии комплексов переходных металлов

Катализатор	Время реакции, час	Содержание бутиламина, %
$\text{RuOHCl}_2 + \text{Ph}_3\text{P}$	5	45
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCl}_2$	6	49
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$	4,5	70
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuHCl}$	5,5	39
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}$	5	70
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ph}_3\text{P}$	6	20
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	5	3
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	5	25
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Jr}(\text{CO})\text{Cl}$	5	8
$\text{PdCl}_2 + \text{Ph}_3\text{P}$	5	33
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$	5	нет
$(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6 + \text{Ph}_3\text{P}$	6	18

Таблица 2  
 Диспропорционирование дициклогексилamina  
 в присутствии комплексов переходных металлов

Катализатор	Время реакции, час	Содержание циклогексил- amina, %
$\text{RuOHCl}_3 + \text{Ph}_3\text{P}$	2	60
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}$	3	67
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ph}_3\text{P}$	3	14
$(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6 + \text{Ph}_3\text{P}$	3	53
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	3	64
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	3	82
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NiCl}_2$	3	17
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	3	33
$\text{PdCl}_2 + \text{Ph}_3\text{P}$	3	15

Как видно из таблиц, практически все использованные трифенилфосфиновые комплексы переходных металлов проявляют каталитическую активность в реакции диспропорционирования, причем наибольшая активность наблюдается в случае рутениевых катализаторов. Естественно, что каталитическая активность при этом в значительной степени зависит от природы переходного металла, его лигандного окружения, температуры и других факторов. Следует также отметить, что при использовании катализаторов  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_3$ ,  $(\text{Rh}_3\text{P})_3\text{RuCl}_3$ ,  $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{HRu}(\text{CO})\text{Cl}$  процесс протекает с высокой селективностью, в то время как в присутствии других катализаторов наряду с продуктами диспропорционирования образуется ряд побочных веществ. Факт протекания диспропорционирования аминов с промежуточным образованием гидридных комплексов согласуется с выпадением металлических осадков в случае использования родиевых и палладиевых катализаторов, что, по-видимому, связано с восстановлением родия и палладия с помощью гидридного водорода. Интересно отметить, что выпадением металлических родия и палладия из их фосфиновых комплексов наблюдается также при использовании этих катализаторов в реакциях гомогенного гидрирования.

Косвенным подтверждением образования промежуточных гидридных комплексов может также служить тот факт, что в отсутствие трифенилфосфина (лиганда, стабилизирующего промежуточные гидридные комплексы) реакция диалкиламинов с солями переходных металлов, например с  $\text{RuOHCl}_3$  и  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , приводит к очень быстрому восстановлению последних до соответствующих металлов. Определенным доказательством в пользу образования гидридных комплексов может служить выделение водорода в случае некоторых реакций.

Полученные данные указывают на сложный характер реакции, для выяснения отдельных стадий которой требуются кинетические исследова-

дования, изучение промежуточных комплексов и другие данные, являющиеся объектом дальнейших исследований.

### Экспериментальная часть

#### Исходные реагенты:

Дибутиламин использовали марки «х.ч.». Дициклогексиламин получали взаимодействием циклогексиламина с циклогексанолом в ксилоле по методике, приведенной в [3], октен-4 и декан использовали марки «х.ч.».

Комплексные металлографические катализаторы получали по приведенным в литературе методикам:

$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$  [4];  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuHCl}$  [5];  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}$  [6];  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  [7];

$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  [8];  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  [9];  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NiCl}_2$  [10].

#### а) Диспропорционирование дибутиламина.

В колбе с дефлегматором, снабженным нисходящим холодильником в токе азота кипятилась смесь 20 мл (0,12 моля) дибутиламина и 0,008—0,001 моля катализатора. По мере образования бутиламин отгонялся из реакционной смеси и собирался дистиллят в интервале 75—90°. Ход процесса образования бутиламина контролировался методом ГЖХ с использованием октена-4 в качестве внутреннего стандарта. Повторной перегонкой из дистиллята выделен чистый бутиламин с т. кип. 74—76°/680 мм. Гидрохлорид, т. пл. 194—196° (выходы в пересчете на чистый бутиламин приведены в табл. 1).

Остаток в колбе смешивался с 30 мл эфира, декантировался от катализатора, пропускался через  $\gamma$ -окись алюминия и после удаления эфира перегонялся в вакууме: фракция с т. кип. 52—54°/6 мм—смесь аминов (до 15% от загруженного количества амина); фракция 65—66°/3 мм—трибутиламин. Количество трибутиламина в обеих фракциях определялось титрованием 0,1 N раствором хлорной кислоты после предварительного ацетилирования первичных и вторичных аминов избытком уксусного ангидрида [11]. По титрованию вторая фракция представляла собой чистый трибутиламин, пикрат, т. пл. 104—105° [12].

#### б) Диспропорционирование дициклогексиламина.

В колбу емкостью 15—20 мл, снабженную дефлегматором, в токе азота помещали 8 мл дициклогексиламина и 0,0004—0,00045 моля катализатора. Реакционную смесь кипятили 3—4 часа, собирая дистиллят в интервале 125—135°. Анализ проводили методом ГЖХ, используя *n*-декан в качестве внутреннего стандарта. Колонка содержит по 15% полиэтиленгликоля и парафина на хромосорбе W. Газ-носитель—гелий.

ԵՐԿՐՈՐԳԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀՈՄՈԳԵՆ ԳԻՍՊՐՈՊՈՐՑԻԱՆԱՑՈՒՄԸ  
ԱՆՑՈՒՄԱՑԻՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈՒԵՎ, Ռ. Հ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Մ. Մ. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և  
Ն. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիրուտիլամինի և դիցիկլոհեքսիլամինի դիսպրոպորցիանացման ռեակցիան անցումային մետաղների կոմպլեքսների ներկայությամբ:

Գտնվել է, որ ռեակցիայի արդյունքում համապատասխանաբար ստացվում են առաջնային և երրորդային ամիններ:

HOMOGENEOUS DISPROPORTIONATION OF SECONDARY  
AMINES IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL COMPLEXES

G. A. CHUKHAJIAN, V. P. KUKOLEV, R. H. MELIKIAN, M. M. CHOBANIAN  
and N. A. GUEVORKIAN

The disproportionation reaction of dibutyl amine and dicyclohexylamine in the presence of transition metal complexes has been investigated.

The reaction products have proved to be primary and secondary amines, correspondingly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. А. Геворкян, ЖОХ, 45, 1193 (1975).
2. G. G. Eberhart, Mafer E. Tardos, L. Vaska, Chem. Comm., 5, 290 (1973).
3. D. Julius, M. Erwin et al., Пат. СРР № 54590; РЖХим, 7Н131П (1975).
4. T. Stephenson, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 945 (1966).
5. P. Hallman, B. Mc. Carvey, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A, 1968, 3143.
6. K. Laing, Roper, J. Chem. Soc., A, 1970, 2149.
7. J. Osborn et al., J. Chem. Soc., A, 1966, 1711.
8. A. Vallarino, J. Chem. Soc., 1957, 2287.
9. J. Collman, J. Kang, J. Am. Chem. Soc., 89, 844 (1967).
10. L. Venanzi, J. Chem. Soc., 1958, 719.
11. Губен-Вейль, Методы орг. химии, ГХИ, М., 1963, т. II, стр. 672.
12. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. III, стр. 811.