

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ
НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

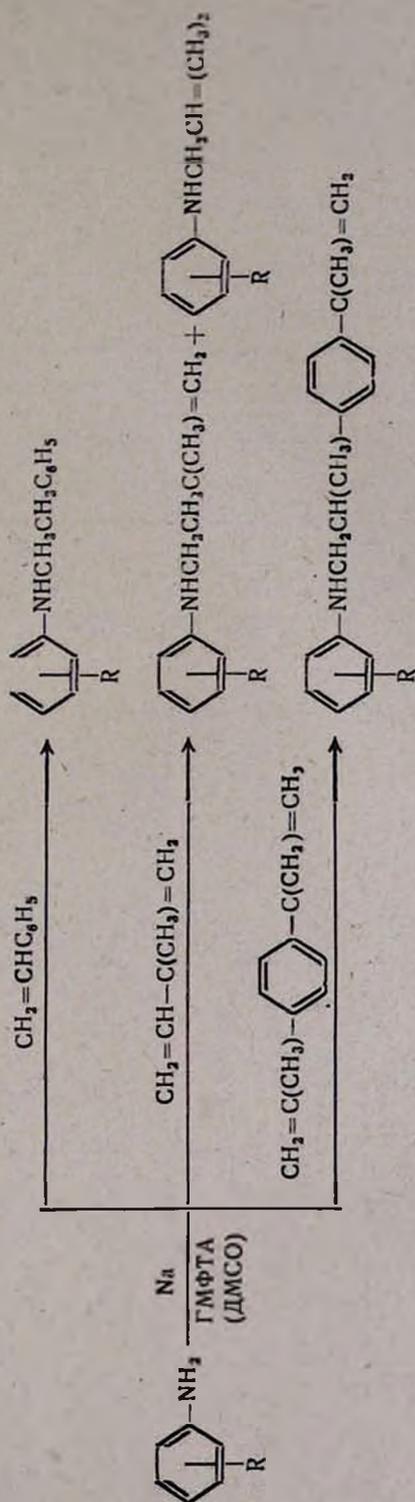
Поступило 20 IV 1978

Катализируемое натрием N-алкилирование первичных и вторичных алифатических аминов стиролом, бутадиеном и их производными протекает гладко [1—3]. Аналогичная реакция в случае алифатоароматических вторичных аминов не происходит даже в жестких условиях. В случае же ароматических первичных аминов N-алкилирование стиролом удается осуществить лишь при 120—140°, причем выходы арил (β -фенилэтил)аминов низкие [4]. Учитывая влияние апротонных диполярных растворителей на алкилирование сильных СН- и NH-кислот [5,6], можно было ожидать, что применение этих растворителей позволит осуществить алкилирование ароматических аминов в более мягких условиях и, что очень важно, получить продукты алкилирования с высокими выходами.

С этой целью нами изучено катализируемое натрием алкилирование анилина, *n*-анизидина, *o*- и *p*-толуидина эквимольным количеством стирола в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Как видно из данных таблицы, действительно, при этом выходы продуктов алкилирования значительно повышаются, причём ГМФТА оказывает большее влияние на реакцию, чем ДМСО. Так, при проведении реакции без растворителя (при 130°) выход алкилированного продукта составляет 28, а в ДМСО и ГМФТА (при 85°)—57 и 92%, соответственно. Более того, применение ГМФТА позволило на примере *n*-анизидина впервые осуществить алкилирование ароматических аминов менее электрофильным агентом—изопреном. Данные ИК спектроскопии продукта реакции (ν , см^{-1} : 880, 1647 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) и 1670 ($-\text{CH}=\text{C}$)

указывают на то, что в процессе имеют место как 1,4-, так и 1,2-присоединения. Интересно отметить, что попытки осуществить дальнейшее алкилирование полученных вторичных аминов стиролом не увенчались успехом.

Применение в этой реакции каталитических количеств макроциклического полиэфира—дибензо(18)крауна-6, обладающего способностью образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов [7], позволило увеличить выход алкилированных продуктов на 12%.



R = H, o-CH₃, n-CH₃, n-CH₃O.

Таблица

Алкилирование ароматических аминов непредельными соединениями

Амины	Непредельное соединение	Растворитель	Температура взаимодействия, °С	Время взаимодействия, час	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Найдено, %			Вычислено, %			
									найде-но	вычис-лено	С	Н	N	С	Н	N	
Анилин	Стирол	—	130	3	28 ^{а)}												
		ДМСО	85	2	57 ^{б)}												
		ГМФТА	85	2	92 ^{б)}												
п-Толуидин	Стирол	—	115—130	5	37 ^{а)}												
		ГМФТА	85	2	88 ^{б)}												
о-Толуидин	Стирол	—	125—140	6	39 ^{а)}												
		ГМФТА	85	2	89 ^{б)}												
N-β-фенил-этиланилин	Стирол	ГМФТА	85	5	—												
п-Анизидин	Изопрен	—			—												
		ДМСО	35	5	21	114—115/2	1,5499	1,0173	59,79	59,16	75,29	8,81	7,51	75,18	8,90	7,34	
		ГМФТА			34												
Анилин	п-ДИБ	ГМФТА	85	5	—												
		ГМФТА	85	3	38												
		ГМФТА	85	5	44	162—163/1	1,6011	1,0366	82,95	82,89	85,95	8,30	5,74	86,05	8,37	5,58	
		ГМФТА	120	3	39												
		ГМФТА	85	3	13 ^{в)}												
п-Анизидин	п-ДИБ	ДМСО	85	3	16												
		ГМФТА	85	5	49	186—187/1 ^{а)}	—	—	—	—	81,91	8,30	4,89	81,14	8,19	4,98	
п-Анизидин	м-ДИБ	ГМФТА	85	5	39	183—184/1 ^{а)}	—	—	—	—	80,91	8,24	4,99	81,14	8,19	4,98	

а) Данные работы [4]. б) Продукт реакции идентифицировали с помощью ГЖХ с известным образцом, полученным по [4].

в) Опыт с полиэфиром дибензо-(18)-краун-6. г) Опыт с трет-бутилатом калия. д) Вязкое вещество.

Изучено также взаимодействие анилина и *п*-анизидина с *м*- и *п*-диизопропенилбензолами (ДИБ). Показано, что при этом образуются продукты моноалкилирования, причем применение менее основного катализатора—трет-бутилата калия, снижает выход продукта реакции.

Из данных таблицы следует, что *м*- ДИБ уступает по электрофильности своему *п*-изомеру [8].

Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля амина, 0,1 моля непредельного соединения, 0,1 г натрия или 0,2 г трет-бутилата калия, 0,1 г неозона «Д» в 10 мл растворителя перемешивали 2—5 час. при 35—120° (табл.). Перегонкой в вакууме выделены продукты реакции.

Индивидуальность полученных продуктов доказана при помощи ГЖХ, которую проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, неподвижная фаза ПДЭГС 10% на хроматоне Н. размер колонки 2000×3 мм, температура 180—280°). ИК спектроскопию проводили на приборе ИКС-22.

Дибензо-[18]-краун-6 получили по [9].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 18, 161 (1965).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 8, 446 (1970).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 20, 420 (1967).
4. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., 27, 229 (1974).
5. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Маркарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 680 (1977).
6. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).
7. А. Л. Курц, С. М. Сакембаева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН СССР, 210, 144 (1973).
8. Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 551 (1975).
9. С. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1957).