

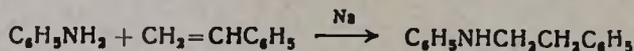
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КРАУН-ЭФИРОВ НА КАТАЛИЗИРУЕМОЕ
 НАТРИЕМ АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА СТИРОЛОМ

Т. Р. АКОПЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН
 и А. Ц. МАЛХАСЯН

Институт тонкой органической химии
 им. А. Л. Мнджояна АН Армянской ССР, Ереван
 Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 10 VII 1978

Известно, что краун-эфиры вследствие своей способности образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов ускоряют реакции нуклеофильного присоединения [1—5]. Целью настоящей работы являлось на примере известного ранее [5] катализируемого натрием алкилирования анилина стиролом изучить влияние различных краун-эфиров на ход нуклеофильного присоединения к непредельным соединениям.



Как видно из данных таблицы, в присутствии добавок краун-эфиров—1,6,9,12,15,18,21-гептаоксациклотриэкоза-3-ин (1), 1,7,10,13,16-пентакса-4-тиадифура(2,1,5-а,г; 2,1,5-f,g)циклооктадека-9,17-дион (2), 1,7,10,13,16,19-гексаокса-4-тиадифура(2,1,5-а,и; 2,1,5-f,g)циклогенэйкоза-9,20-дион (3), 1,7,10,13,16,19,22,25,28-нонаокса-4-тиадифура(2,1,5-а,z + 4; 2,1,5-f,g)циклотриаконта-9,29-дион (4) и дибензо-18-краун-6 (15) — выход β-фенилэтиланилина увеличивается в 1,5 раза. Интересно отметить, что ранее при изучении влияния дибензо-18-крауна-6 на N-алкилирование 2-пирролидона стиролом в присутствии каталитических количеств натрия было найдено, что выход алкилированного продукта увеличивается в 2,5 раза [6]. Такое количественное различие, по-видимому, объясняется меньшей нуклеофильностью аниона, образовавшегося из 2-пирролидона, из-за чего он в большей степени подвергается воздействию краун-эфира.

Таблица

Катализатор	Выход продукта, %
—	13
1	21
2	21
3	20
4	19
5	15
6	13
7	13
8	13
9	13
10	9
11	8
12	7
13	7
14	7
15	22

Из данных таблицы также следует, что краун-эфиры—1,2,8,9-ди(3,6-диоксопиридазо)-1,2,8,9-тетрааза-5,12,15-триоксоциклогептадекан (5), (3,6-диоксопиридазо)-1,2-диаза-5,8-диоксоциклодекан (6), 1,7-диокса-4-триа-10(циклогексил)азадифуро(2,1,5-а,1; 2,1,5-ф,г)циклододека-9,11-дион(7), 1,7,10,15-тетраокса-4-триадифуро(2,1,5-а,г; 2,1,5-ф,г)циклогептадека-12-ин-9,16-дион(8) и 1,7,13-триокса-4,10,16-триадифуро(2,1,5-а,г; 2,1,5-ф,г)циклооктадека-9,17-дион(9)—практически не влияют на реакцию. Применение же добавок 1,7-диоксо-4-триа-10,13-диазадифуро(2,1,5-а,о; 2,1,5-ф,г)циклопентадека-9,14-диона(10), 1,7-диокса-4-триа-11,12-бензо-10,13-диазадифуро(2,1,5-а,о; 2,1,5-ф,г)циклопентадека-9,14-диона(11), бис[5-(β-аминоэтилкарбамидо)фурфурил]сульфида(12), бис[5-(γ-гидроксипропилкарбамидо)фурфурил]сульфида(13) и 1,4,6,9-тетраокса12,15,18,21,24-пентаазадифуро(2,1,5-а,з; 2,1,5-и,й)циклогексакоза-11,25-диона(14) уменьшает выход β-фенилэтиланилина, что, по всей вероятности, можно объяснить наличием в структурах указанных соединений -CONH-группировок (а в случае бис[5-(γ-гидроксипропилкарбамидо)фурфурил]сульфида также и OH группы), из-за чего происходит металлирование подвижных атомов водорода, что, в свою очередь, приводит к уменьшению каталитических количеств основного агента—натрия.

Экспериментальная часть

Смесь 0,01 моля анилина, 0,01 моля стирола, 0,001 г-ат натрия, 0,001 моля краун-эфира, 0,025 г ингибитора полимеризации—неозона Д, в 1 мл диметилсульфоксида нагревали при 80° в течение 1 часа. Выходы β-фенилэтиланилина определены по данным ГЖХ (на приборе ЛХМ-8МД, неподвижная фаза—апиезон L 10% на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры колонок—2000×3 мм, температура 250°).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., **89**, 7017 (1967).
2. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, Angew. Chem. Int. Ed., **11**, 16 (1972).
3. А. Л. Курц, С. М. Сакембаева, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, ДАН СССР, **210**, 144 (1973).
4. H. Pleininger, H. P. Kraemer, Angew. Chem., **88**, 230 (1976).
5. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., **27**, 229 (1974).
6. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян И. П. Белецкая, ЖОрХ, **14**, 460 (1978).