

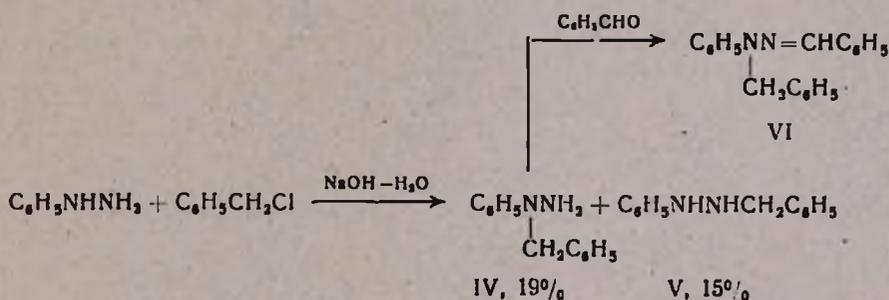


18%, 4 мол. %—на 24%, причем увеличение количества ХТЭБА приводит в основном к возрастанию доли диалкилированного продукта, что согласуется с [7]. Как видно из данных таблицы, максимальный выход I (74%) получается при использовании 2-кратного избытка анилина, а II (18%)—2-кратного избытка хлористого бензила.

Проведение реакции в растворителях—диметилсульфоксиде (ДМСО) и бензоле, не оказывает существенного влияния на суммарный выход продуктов алкилирования, однако несколько увеличивает селективность реакции [7]. Отметим, что в условиях реакции: 60°, 5 час., 2 мол. % ХТЭБА, I подвергается дальнейшему N-алкилированию эквивалентным количеством хлористого бензила с выходом 41%.

Ранее было сообщено, что катализируемое натрием алкилирование фенилгидразина стиролом при 85° и 5 час. приводит к 1-фенил-1-(2'-фенилэтил)гидразину III с выходом 34%, строение которого было доказано образованием соответствующего гидразона из III и бензальдегида [8]. В настоящей работе установлено, что увеличение температуры взаимодействия до 110° повышает выход III до 56%. Строение последнего подтверждено данными масс-спектрометрии.

Интересно протекает алкилирование фенилгидразина хлористым бензилом в присутствии избытка 50% раствора едкого натра. Найдено, что в результате алкилирования как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -атомов азота образуются 1-фенил-1-бензилгидразин (II) и 1-фенил-2-бензилгидразин (III).



Алкилирование фенилгидразина хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе также приводит к образованию IV и V с выходами 29 и 12%, соответственно.

### Экспериментальная часть

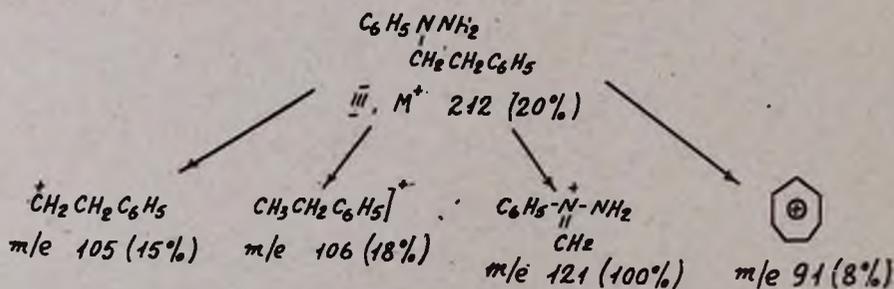
*Алкилирование анилина хлористым бензилом.* Смесь 0,03—0,06 моля анилина, 0,03—0,06 моля хлористого бензила, 10 мл 50% раствора едкого натра, 10 мл растворителя, 1—4 мол. % (по анилину) ХТЭБА перемешивали при 25—80° 2—15 час. (табл.). Реакционную смесь нейтрализовали 10% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, растворитель отгоняли. Выходы продуктов реакции определяли по ГЖХ и сравнивали с данными вакуумной перегонки.

## Алкилирование анилина хлористым бензилом

Соотношение анилина и хлористого бензила, моли	Добавка растворителя	Кол-во ХТЭБА в мол. % по анилину	Тем-ра взаимодействия, °С	Продолжительность взаимодействия, час	Выход продуктов реакции, %		
					суммарный	I	II
1:1	—	—	25	5	10	6	4
1:1	—	2	25	5	55	39	16
1:1	—	2	25	15	81	50	31
1:1	—	—	60	5	67	40	27
2:1*	—	—	60	5	67	49	18
1:1	—	1	60	5	77	50	27
1:1	—	2	60	2	68	44	24
1:1	—	2	60	5	85	50	35
1:1	—	4	60	5	94	51	43
2:1	—	2	60	5	87	74	13
1:2	—	2	60	5	78	30	48
1:1	DMCO	2	60	2	71	50	21
1:1	DMCO	2	60	5	82	53	29
1:1	DMCO	2	80	5	82	56	26
1:1	Бензол	2	60	5	86	54	32

\* Опыт без раствора NaOH.

Алкилирование фенилгидразина стиролом. Смесь 0,1 моля фенилгидразина, 0,1 моля стирола, 0,1 г натрия, 0,1 г неозона «Д» перемешивали при 110° 5 час. Перегонкой в вакууме выделили 12 г (56%) III с т. кип. 148—149°/1 мм [8]. В масс-спектре III наряду с пиком молекулярного иона ( $M^+$  212) присутствуют фрагменты, образование которых можно представить следующей схемой:



Алкилирование фенилгидразина хлористым бензилом. Смесь 0,03 моля фенилгидразина, 0,03 моля хлористого бензила, 10 мл 50% раствора едкого натра, 2 мол. % ХТЭБА перемешивали при 60° 2 часа. Реакционную смесь нейтрализовали 10% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, растворитель отгоняли, вакуумной перегонкой реакционной смеси выделили IV и V.

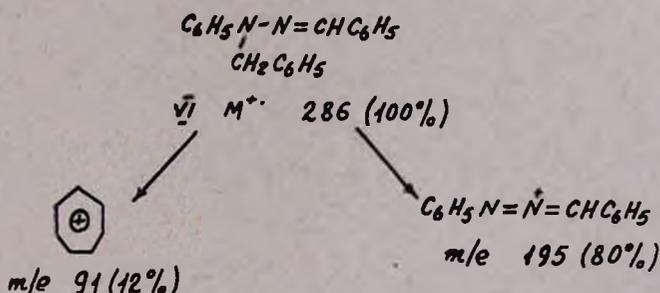
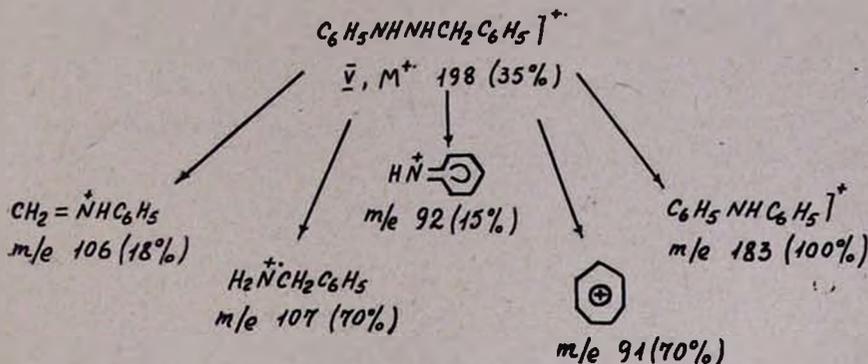
IV, вязкая жидкость, т. кип. 130—133°/1 мм. Найдено %: С 78,97; Н 7,01; N 14,29. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: С 78,79; Н 7,07; N 14,04.

V, т. пл. 105° (из этилового спирта). Найдено %: С 78,92; Н 7,17; N 13,80. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: С 78,79; Н 7,07; N 14,04.

В отличие от V IV с бензальдегидом образует соответствующий гидразон (VI, выход 96%).

VI, т. пл. 107° (из этилового спирта). Найдено %: С 83,69; Н 6,40; N 9,73. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: С 83,92; Н 6,29; N 9,79.

Строения V и VI доказаны масс-спектрометрией. Схемы распада V и VI представляются следующим образом:



ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 200—280°, неподвижная фаза алиэзон-L 10% на хромосорбе-W.

Масс-спектры снимали на модифицированном приборе МХ 1303 с прямым вводом образца при температурах 50 (I, V) и 80° (VI) и 40 эВ.

**ԵՐԿՖԱԶ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ ԱՆԻԼԻՆԻ ԵՎ ՖԵՆԻԼՉԻԴԻՐԱԶԻՆԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԲԵՆԶԻԼ ՔԼՈՐԻԴՈՎ**

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ժ. Լ. ԶԱՆԶՈՒՅԱՆ, Ռ. Խ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Երկֆազ կատալիտիկ սիստեմում անիլինի փոխազդեցությունը բենզիլ քլորիդի հետ բերում է ռեակցիայի մոնո- և դիալկիլված արգասիքների առա-

չափմանը՝ N-բենզիլանիլինի և N, N-դիբենզիլանիլինի, Ֆենիլհիդրազինի դեպ-  
քում առաջին արգասիքներ են հանդիսանում 1-ֆենիլ-1-բենզիլհիդրազինը  
և 1-ֆենիլ-2-բենզիլհիդրազինը:

## ALKYLATION ON ANILINE AND PHENYLHYDRAZINE WITH BENZYL CHLORIDE IN A TWO-PHASE CATALYTIC SYSTEM

A. Ts. MALKHASSIAN, J. L. JANJULIAN, R. T. GRIGORIAN,  
S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The interaction of aniline with benzyl chloride in a two-phase cata-  
lytic system led to the formation of mono and dialkylated reaction pro-  
ducts, viz. N-benzylaniline and N,N-dibenzylaniline. In case of phenyl-  
hydrazine alkylation of  $\alpha$ , as well as of  $\beta$ -nitrogen atoms takes place as  
a result of which 1-phenyl-1-benzylhydrazine and 1-phenyl-2-benzylhyd-  
razine are formed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. G. Willson, T. S. Wheeler, *Org. Synthesis*, 8, 38 (1928).
2. W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, 1930, 992.
3. S. Huntig, M. Klessel, *Chem. Ber.*, 91, 380 (1958).
4. H. Normant, T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, 1867.
5. М. Макоша, *Усп. хим.*, 46, 2174 (1977).
6. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, *Изв. АН Арм. ССР*, 8, 81 (1956).
7. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян,  
*Арм. хим. ж.*, 32, 223 (1979).
8. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, *Арм. хим. ж.*, 30, 611 (1977).