

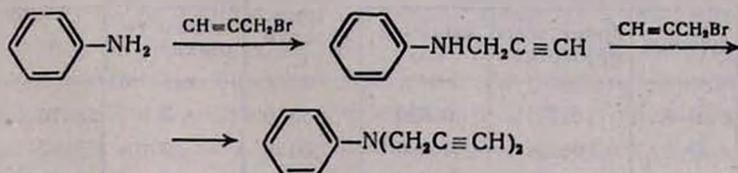
СИНТЕЗ ПРОПАРГИЛАНИЛИНОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

С. Б. ГЕВОРКЯН, В. Г. ХАРАТЯН, В. Б. ГАВАЛЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1982

N-Пропаргил- и N,N-дипропаргиланилины—ацетиленовые мономеры, полимеры на основе которых представляют интерес как полупроводники [1] и стабилизаторы полимеров. Известные методы синтеза этих мономеров алкилированием анилина бромистым пропаргилом приводят к низким выходам и неселективны, что усложняет их получение в чистом виде [2, 3].



Направить реакцию в сторону монопропаргилрования удается лишь применением 4-кратного избытка анилина [4].

Устранить оба недостатка одновременно позволяет проведение процесса в условиях межфазного катализа. Следует отметить, что первая работа по межфазному N-алкилированию осуществлена на примере именно анилина [5]. Как показали наши опыты, проведение реакции в условиях межфазного катализа в присутствии 5—10 мол. % катамина АБ в двухфазной системе вода—бензол (по применению катамина АБ см. [6], по влиянию бензола на селективность N-алкилирования—[7]) позволяет синтезировать N-пропаргиланилин с выходом 70% при эквимолярном соотношении компонентов, причем с высокой селективностью (табл., оп. 1—5). Уменьшение количества катамина несколько снижает выходы N-пропаргиланилина, однако хорошие выходы обеспечиваются также при 1,0—2,5 мол. % катализатора, причем без ущерба селективности (оп. 6, 7). Полное же исключение катализатора при прочих равных условиях резко отражается на выходы N-пропаргиланилина, а исключение бензола нарушает селективность с позиции продукта моноалкилирования (оп. 8, 9). Получению же N,N-дипропаргиланилина в качестве целевого продукта, наоборот, способствует исключение бензола с одновременным использованием алкилирующего агента в избытке (оп. 10—15). Столь существенное влияние бензола на селективность реакции можно объяснить меньшим сродством с водой монопропаргиланилина по сравнению с анилином при предположении, что отрыв аминного водорода происходит на границе раздела фаз, а бензол, разбавляя, затрудняет подход монопропаргиланилина к разделу фаз.

Экспериментальная часть

Смесь 0,1—0,4 моля анилина, 0,2—0,23 моля бромистого пропаргила, 0,005—0,02 моля катамина АБ (в виде 50% водного раствора), раствора 10 г (0,25 моля) едкого натра в 25 мл воды и 80 мл бензола перемешивали при 50—60° 3—10 ч. Отделяли бензольный слой от водного, отгоняли бензол, продукты подвергали фракционной перегонке в вакууме. Выходы продуктов корректировали по ГЖХ отдельных фракций. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонка 1,5 м×3 мм, на носителе инертон АW-HMDS 0,2—0,25 мм, пропитанный 10% карбовакс 20 м. Скорость газа-носителя—гелия 40 мл/мин. Т. дет. 240°, испарителя 220°, колонки 90—220°. Скорость программирования 6°/мин. Ток детектора 100 мА. Алкилирование без добавок бензола проводили аналогично, экстрагируя продукты реакции тем же количеством бензола.

Таблица

№ опыта	Количество, моли			Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход, %	
	анилина	бромистого пропаргила	катамина АБ			I	II
1*	0,4	0,20	0,020	50	3	70	2
2	0,4	0,20	0,020	50	3	67	1
3	0,3	0,20	0,020	50	3	70	1
4	0,2	0,20	0,020	50	3	69	3
5	0,2	0,20	0,010	50	3	71	3
6	0,2	0,20	0,005	50	3	67	2
7	0,2	0,20	0,002	50	3	60	3
8	0,2	0,20	—	50	3	21	1
9**	0,2	0,20	0,020	50	3	55	11
10	0,1	0,20	0,005	50	3	48	13
11	0,1	0,20	0,005	60	3	40	20
12	0,1	0,20	0,005	60	10	58	23
13	0,1	0,20	0,010	60	10	24	43
14**	0,1	0,20	0,010	60	10	27	54
15**	0,1	0,23	0,010	60	10	—	83

* NaOH взят в количестве 0,4 моля, в остальных случаях 0,25 моля.

** Без бензола, в остальных случаях добавлялось 80 мл бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Юсупбеков, И. Вахабов, А. Б. Кучноров, Ф. К. Курбанов, ВМС, Б15, № 8, 563 (1973).
2. J. V. Braun, L. Taubor, Lieb. Ann. Chem., 458, 102 (1927).
3. W. Reppe, Lieb. Ann. Chem., 596, 77 (1955).
4. В. П. Андреев, Л. А. Ремизова, О. Г. Утсаль, И. А. Фаворская, ЖОрХ, 15, 467 (1979).
5. А. Т. Бабян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 8, № 4, 81 (1955).
6. С. Л. Паравян, Г. С. Торосян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
7. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Р. Т. Григорян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 33, 152 (1980).