

Г. И. БРАЗ

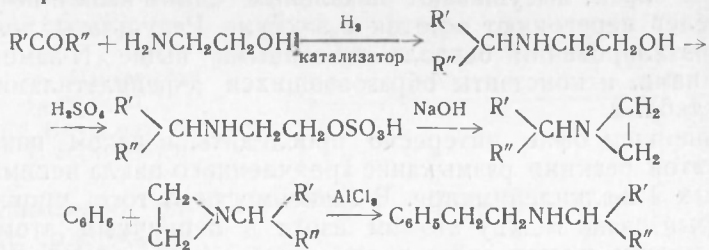
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2-АЛКИЛЕНИМИНОВ С БЕНЗОЛОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 6 X 1952)

Недавно нами был описан ⁽¹⁾ новый синтез β-фенилэтиламина, основанный на прямом введении β-аминоэтильной группы в бензольное ядро действием этиленимина.

В развитие этой работы для реакции были взяты N-замещенные этиленимины, что, как показано ниже, привело к сравнительно простому методу получения монозамещенных у азота β-фенилэтиламина.

Замещенные у азота этиленимины могут быть синтезированы по несколько видоизмененному методу Венкера ⁽²⁾ из N-замещенных аминоэтанола, которые в свою очередь удобно получать путем восстановительного алкилирования аминоэтанола альдегидами или кетонами ⁽³⁾. Таким образом, синтез N-замещенных β-фенилэтиламина в целом выразится схемой:

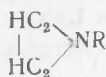


где R' — радикал, а R'' — H или радикал.

Интересовавшие нас в указанных целях N-изопропил-, N-(2-бутил)- и N-(2-пентил)-этиленимины были получены по приведенной схеме, исходя, соответственно, из ацетона, метилэтил- и метилпропилкетона. Выходы этих этилениминов в пересчете на соответствующий N-алкиламиноэтанол и их константы даны в табл. 1.

В качестве четвертого примера был взят N-(β-фенилэтил)-этилен-имин, легко получаемый присоединением этиленимина к стирулу ⁽⁴⁾.

Общий метод работы, применяемый при аминоэтилировании бензола N-замещенными этилениминами, заключается в том, что в охлаждаемую ледяной водой трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой на ртутном затворе, термометром и капельной воронкой, соединенной с колбой при помощи двурогого форштосса, доходящего до дна колбы, помешают 14 мл абсолютного бензола и 10,2 г порошкообразного хлористого алюминия и при энергичном перемешивании и температуре не выше 15° без доступа влаги воздуха постепенно прибавляют раствор 0,04 M 1,2-алкиленимина в 18 мл бензола. При этом большая часть хлористого алюминия переходит в раствор. Затем

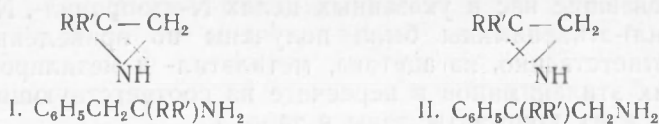


R	Выход в %	Т. кип. в °	d_4^{20}	Найдено %			Вычислено %		
				С	Н	N	С	Н	N
$-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3^* \\ \text{CH}_2 \end{array}$	40—43	67—68	0,7511	70,56	13,15	16,43	70,52	13,02	16,46
$-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C H} \end{array}$	35—40	96,5—98	0,7779	72,81	13,50	13,84	72,65	13,22	14,13
$-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	33—39	121—124	0,7847	74,10	13,48	12,40	74,26	13,36	12,38

* N-изопропилэтиленимин синтезирован при участии Л. И. Денисовой.

перемешивают при комнатной температуре в течение 30—45 мин., насколько возможно полно переносят содержимое колбы в заранее приготовленную трубку для запаивания, замораживают смесью льда и соли и запаивают трубку. После нагревания двух таких трубок в качающейся печи при 170—180° в течение 7—8 час. полученный темный раствор при перемешивании и охлаждении обрабатывают сначала льдом и затем концентрированным раствором едкого кали таким образом, чтобы температура не поднималась выше 20—25°. По отсасывании минеральных солей в фильтрате отделяют бензольный слой, а водный несколько раз извлекают эфиром. Эфирные вытяжки объединяют с бензольным слоем, высушивают плавленным едким кали и по удалении растворителей перегоняют остаток в вакууме. Результаты, полученные при аминоэтировании бензола названными выше N-замещенными этиленимидами, и константы образовавшихся β-фенилэтиламина приведены в табл. 2.

В дальнейшем было интересно проследить, в каком направлении идет при этой реакции размыкание трехчленного цикла несимметрично замещенных 1,2-алкилениминов. В зависимости от того, произойдет ли здесь разрыв связи между атомом азота и первичным атомом углерода или между атомом азота и вторичным (или третичным) атомом углерода, могут образоваться соединения типа I или II:



где R — H или радикал, а R' — радикал.

Для ответа на этот вопрос во взаимодействие с бензолом в условиях, описанных выше для N-замещенных этилениминов, был введен 1,2-пропиленимин. После обычной обработки реакционного раствора при этом был получен метил-β-фенилэтиламин. Т. кип. 78—80°/9 мм; n_D^{20} 1,5242; d_4^{20} 0,9469.

Найдено %: N 10,02
C₉H₁₃N. Вычислено %: N 10,37

Приведенные константы близки к описанным⁽⁸⁾ для β-метил-β-фенилэтиламина: т. кип. 97—98°/19 мм; n_D^{20} 1,5255; d_4^{20} 0,9483. По нашим

определением, изомерный α -метил- β -фенил-этиламин имеет т. кип. 77,5—79°/9 мм; n_D^{20} 1,5212; d_4^{20} 0,9358.

Однако после бензоилирования полученного основания по Шоттен — Бауману путем дробной кристаллизации удается выделить два вещества, из которых одно имеет т. пл. 133—134° и не дает депрессии при плавлении смешанной пробы с заведомым N-бензоил- α -метил- β -фенил-этиламин.

Найдено %:

C 80,55; H 7,13

C₁₆H₁₇ON. Вычислено %:

C 80,30; H 7,16

Второе бензоильное производное плавится при 87—88°, что соответствует N-бензоил- β -метил- β -фенилэтиламину, для которого описана т. пл. 85°⁽⁹⁾.

Найдено %:

C 80,24; H 7,21

C₁₆H₁₇ON. Вычислено %:

C 80,30; H 7,16

Приближенное определение содержания α -метил- β -фенилэтиламина в смеси α - и β -изомеров в виде указанной выше фракции с т. кип. 78—80°/9 мм при помощи спектров комбинационного рассеяния этой фракции и чистого α -метил- β -фенилэтиламина показало, что смесь содержит около 20% α -изомера.

Таким образом, при реакции с бензолом 1,2-пропиленимин в условиях опыта замыкает свой цикл преимущественно, хотя и

Таблица 2

C₈H₉CH₂CH₂NHR

R	Выход %	Т. кип. °/мм	Найдено %		Вычислено %			Хлоридрат			
			20 n _D	d ₄ ²⁰	C	H	N	Т. пл. °	Найд. % Cl	Выч. % Cl	
											C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	57—67	112—114/19 *	1,4995 **						167,5—168,5 ***	17,85	17,76
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	54—58	105—106/8	1,4981	81,03	10,68	8,03	81,28	10,81	161—162	16,61	16,60
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	~60	118—119/8	1,4961	81,64	11,04	7,23	81,60	11,07	161—162	15,70	15,58
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	40—48	176—178/10 ****		85,14	8,63	6,45	85,29	8,49	260,5—262	13,51	13,55

* Швеглер и Адкинс (6) указывают для N-изопротил- β -фенилэтиламина, полученного ими алкилированием β -фенилэтиламина изопротилловым спиртом при 200° и 125 ат давления водорода в присутствии медно-хромового катализатора, т. кип. 112° при 21 мм и n_D^{25} 1,4990. ** При 25°.

*** Найдено %: C 65,74; H 9,45. Вычислено %: C 66,13; H 9,09. По данным Швеглера и Адкинса (6), хлоридрат N-изопротил- β -фенилэтиламина имеет т. пл. 163—164°. **** Ди-(β -фенилэтил)-амин описан как жидкость с т. кип. 190° при 10 мм (6) и 225—230° при 20 мм (7). Полученное нами в одном из опытов вещество после перегонки самопроизвольно закристаллизовалось в приемнике. Т. заст. после затравки 27,8° (прибор Жукова). Пикрат — т. пл. 153,5—154,5°. Найдено %: C 58,58; H 4,96. Вычислено %: C 58,12; H 4,90.

не исключительно, между азотом и вторичным атомом углерода.

При взаимодействии бензола с 2,2-диметиленимином после обычной обработки реакционного раствора и разгонки была получена фракция 90—97°/5 мм, содержавшая значительно меньше азота, чем вычислено для ожидаемого диметил-β-фенилэтиламина, за счет примеси ближе неисследованных соединений. Из этой фракции удается получить только один хлоргидрат, плавящийся при 201—202°. По имеющимся данным, хлоргидрат β,β-диметил-β-фенилэтиламина имеет т. пл. 200—201,5°⁽¹⁰⁾, а хлоргидрат изомерного α,α-диметил-β-фенилэтиламина—198—198,5°⁽¹¹⁾. Смешанная проба полученного нами хлоргидрата с хлоргидратом α,α-диметил-β-фенилэтиламина, синтезированного по Риттеру и Калишу⁽¹¹⁾, плавится при 153—187°. При действии рассчитанного количества цианата натрия на водный раствор хлоргидрата образуются бесцветные таблички с т. пл. 144—145°, что соответствует N-(β,β-диметил-β-фенилэтил)-мочевине⁽¹²⁾.

Найдено %: С 68,52; Н 8,24; N 14,21
C₁₁H₁₆ON₂. Вычислено %: С 68,71; Н 8,38; N 14,58

Полученная из названной выше фракции взаимодействием с фенил-изотиоцианатом N-(β,β-диметил-β-фенилэтил)-N'-фенилтиомочевина плавится при 105,5—106°.

Найдено %: С 71,71; Н 6,77; N 10,0
C₁₇H₂₀N₂S. Вычислено %: С 71,77; Н 7,09; N 9,86

По литературным данным, это соединение имеет т. пл. 106—106,5°⁽¹³⁾.

Из сказанного следует, что 2,2-диметиленимиин при реакции с бензолом в присутствии хлористого алюминия размыкает свой цикл исключительно или практически исключительно между азотом и третичным атомом углерода.

Упомянутые здесь спектроскопические измерения и их обработка произведены Ю. Н. Шейнкером, которому мы выражаем благодарность. В работе принимала участие Е. Н. Маркачева.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
5 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Браз, ДАН, 87, № 4 (1952). ² H. Wenker, J. Am. Chem. Soc., 57, 2328 (1935); T. Cairns, *ibid.*, 63, 871 (1941). ³ A. Cope, E. Hancock, *ibid.*, 64, 1503 (1942). ⁴ H. Bestian, Lieb. Ann., 566, 238 (1950). ⁵ E. Schwoegler, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 61, 3499 (1939). ⁶ H. Rupe, K. Engel, Helv. Chim. Acta, 18, 1195 (1935). ⁷ R. Wegler, G. Pieper, Chem. Ber., 83, 5 (1950). ⁸ A. Weston, A. Ruddy, C. Suter, J. Am. Chem. Soc., 65, 574 (1943). ⁹ J. v. Braun et al., Ber., 46, 1281 (1913). ¹⁰ C. Suter, A. Weston, Chem. Abstr., 42, 5469e (1948). ¹¹ J. Ritter, J. Kalish, J. Am. Chem. Soc., 70, 4048 (1948). ¹² A. Lambert, J. Rose, B. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 44. ¹³ C. Suter, A. Ruddy, J. Am. Chem. Soc., 65, 762 (1943).