

Синтез ди- и триалкенилзамещенных ароматических аминов

© Мустафин*^{1,2} Ахат Газизьянович, Абдрахманов² Ильдус Бариевич,
Шарафутдинов³ Вакиль Мулькаманович и Зимин¹⁺ Юрий Степанович

¹ Кафедра физической химии и химической экологии. Башкирский государственный университет.
Ул. Заки Валиди, 32. г. Уфа, 450076. Республика Башкортостан. Россия.

Тел.: (347) 229-96-94. E-mail: ZiminYuS@mail.ru

² Лаборатория фармакофорных циклических систем. Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
Проспект Октября, 71. г. Уфа, 450054. Республика Башкортостан. Россия.

³ Кафедра общей химической технологии. Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамак. Проспект Октября, 2. г. Стерлитамак, 453118.
Республика Башкортостан. Россия.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: ароматические амины, аллилхлориды, 4-хлор-2-пентен, алкенилирование, перегруппировка Кляйзена.

Аннотация

Открытие перегруппировки Кляйзена в ряду ароматических аминов привело к доступности 2-алкенилзамещенных ариламинов, проявляющих биологическую активность и широко применяемых в синтезе гетероциклических соединений. Наличие нескольких реакционных центров в молекуле аллиланилинов позволяет осуществить дальнейшие их превращения по атому азота, алкенильному фрагменту или по двум центрам одновременно. Препаративную ценность этих соединений можно еще усилить, дополнительно внедрив в состав молекулы активные функциональные группы или двойную связь. В настоящей работе рассмотрена возможность внедрения алкенильной группы в состав ароматических аминов, уже содержащих в ядре или у атома азота заместитель аллильного типа. Длительное кипячение (20-30 ч) 2-(1-метил-2-бутенил)ариламинов с 4-хлор-2-пентеном в растворе триэтиламина приводит к их *N*-замещенным производным. Эта же реакция с 3-хлорпропеном и 3-хлор-2-метилпропеном завершается за 8 ч. Внедрение второй алкенильной группы по атому азота у *N*-(1-метил-2-бутенил)анилина протекает в более жестких условиях (150 °С, автоклав), при этом 4-хлор-2-пентен образует *N*,2-ди-(1-метил-2-бутенил)анилин (I). Нагреванием I в присутствии ZnCl₂ в нитробензоле получены 2,6-ди-(1-метил-2-бутенил)анилин (II) с выходом 78% и небольшое количество 2,4,6-три-(1-метил-2-бутенил)анилина (III). Те же продукты получены при прямой реакции 4-хлор-2-пентена с двукратным избытком 2-(1-метил-2-бутенил)анилина, выход III составил 10%. Для получения 2,6-ди-(1-метил-2-бутенил)-4-метиланилина (IV) реализованы обе схемы. *N*,2-Ди-(1-метил-2-бутенил)-4-метиланилин, полученный описанным способом, перегруппирован в присутствии ZnCl₂ в IV с выходом 82%. Такой же результат получен при нагревании 4-хлор-2-пентена при 150 °С с двукратным избытком 2-(1-метил-2-бутенил)-4-метиланилина. Для синтеза 2,4-ди-(1-метил-2-бутенил)-6-метиланилина (V) по разработанной схеме получен *N*,2-ди-(1-метил-2-бутенил)-6-метиланилин (VI), который в присутствии эквимолярного количества ZnCl₂ в нитробензоле дает искомый амин V. Катализ перегруппировки Кляйзена VI эквимолярным количеством гидрохлорида *орто*-толуидина при 140-150 °С также приводит к V, но с невысоким выходом, так как в этих условиях преобладает процесс расщепления. Прямая реакция II с 4-хлор-2-пентеном неосуществима из-за стерического торможения стадии *N*-алкенилирования объемными заместителями в *орто*-положениях. Строение полизамещенных ариламинов установлено спектральными методами и элементным анализом. Полученные соединения представляют интерес для синтеза азотсодержащих гетероциклов.