

Взаимодействие пиперилена и его хлорпроизводных с ароматическими аминами

© Мустафин^{1,2*} Ахат Газизьянович, Шарафутдинов³ Вакиль Мулькаманович, Абдрахманов² Ильдус Бариевич 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. Пр. Октября, 2. г. Стерлитамак, 453118. Республика Башкортостан. Россия.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: ароматические амины, алкилирование, пиперилен, 4-хлор-2-пентен, 3,4-дихлор-2-пентен, кислоты Льюиса, амино-перегруппировка Кляйзена.

Аннотация

Рассмотрена возможность внедрения пентенильного радикала в структуру ароматических аминов взаимодействием последних с пипериленом и его хлорпроизводными – 4-хлор-2-пентеном и 3,4-дихлор-2-пентеном. Прямое алкилирование анилина пипериленом в присутствии кислот Льюиса приводит к *C*-алкилильным ариламином. Наиболее эффективным катализатором является $AlCl_3$.

Наряду с ожидаемыми 2- и 4-(1-метил-2-бутенил)анилинами наблюдается образование 2,4-ди- и 2,4,6-три-(1-метил-2-бутенил)анилинов, причем последний является практически единственным продуктом при проведении реакции с 5-кратным избытком пиперилена. Кроме кислот Льюиса, для катализа данной реакции использованы H_3PO_4 , нанесенная на кизельгур или силикагель, а также полифосфорная кислота. Под действием этих катализаторов в основном образуются *орто*- и *пара*-алкилированные анилины, причем выход *орто*-изомера, достигающий 34%, всегда превышает выход *пара*-продукта. Возможно, при данных условиях одновременно с прямым *C*-алкилированием идет *N*-алкилирование с последующей амино-перегруппировкой. Выход 2,4-диалкилильного продукта не превышает 8%, а триалкилированный анилин отсутствует совсем. Наиболее оптимальная температура реакции находится в области 180-200 °С, при более высоких температурах снижается выход целевых продуктов из-за полимеризации пиперилена. Различные производные анилина тоже вовлечены в реакцию с пипериленом. Когда одно из *орто*-положений в молекуле ариламина занято, как в *орто*-толуидине или 2-хлоранилине, образуется смесь трех продуктов в сопоставимых количествах. Реакция *мета*-толуидина с пипериленом тоже приводит к смеси трех продуктов, причем замещение не затрагивает 2-положения между амино- и метильной группами. Если оба *орто*-положения заняты, как в 2-метил-6-этиланилине, реакция вполне успешно идет в *пара*-положение (выход 61%). Для повышения селективности процесса алкилирование ароматических аминов лучше проводить не самим пипериленом, а его хлорпроизводными. Реакция анилина с 4-хлор-2-пентеном протекает в среде триэтиламина и приводит к *N*-(1-метил-2-бутенил)анилину с выходом 80%. Аналогично реагируют и другие первичные и вторичные ариламины. Реакция с 3,4-дихлор-2-пентеном протекает при более жестких условиях. Если реакцию ароматических аминов с 4-хлор-2-пентеном проводить не в среде триэтиламина, а в избытке самого ариламина в качестве растворителя, то образуются не *N*-, а *C*-замещенные продукты. Реакция протекает как последовательно-параллельный процесс. На первой стадии происходит *N*-алкилирование с образованием *N*-(1-метил-2-бутенил)ариамина с последующей амино-перегруппировкой Кляйзена под каталитическим действием выделяющегося HCl . Наряду с очевидным преобладанием *орто*-замещенного ариламина (64-82%), в продуктах реакции обнаружены *пара*-изомеры, а в некоторых случаях и 5-12% 2,4- или 2,6-дизамещенных соединений. Амино-перегруппировка при взаимодействии ариламинов с 3,4-дихлор-2-пентеном протекает

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИПЕРИЛЕНА И ЕГО ХЛОПРОИЗВОДНЫХ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ 22-33 с исключительной *орто*-селективностью. Алкильные группы при азоте и *орто*-положении ускоряют, а *орто*-хлор-, *пара*-метил-, 2,4-диметильные заместители замедляют процесс, тогда как *мета*-метильная группа не оказывает существенного влияния. Такая же зависимость наблюдалась и в случае с 4-хлор-2-пентеном. Таким образом, внедрение пентенильного фрагмента в структуру ароматических аминов можно осуществить различными способами: непосредственным взаимодействием с пипериленом в присутствии катализаторов, *N*-алкенилированием 4-хлор-2-пентеном и 3,4-дихлор-2-пентеном в среде триэтиламина и реакцией ариламинов с хлорпроизводными пиперилена, сопровождающейся амино-перегруппировкой Кляйзена.