

Масс-спектры получены на приборе «Yarlan MAT-311A» в условиях прямого ввода образцов в источник ионов при стандартном режиме работы прибора: энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА.

1. Федотов К. В., Романов Н. Н., Толмачев А. И. Мезононные соединения с мостиковым атомом азота. 7. Исследование циклизации (2-пиримидинилтио)фенилуксусных кислот.— Химия гетероцикл. соединений, 1983, № 5, с. 613—618.
2. Мезононные соединения с мостиковым атомом азота. 8. Изучение конденсированных производных тиазола методом ПМР/М. Ю. Корнилов, А. В. Туров, К. В. Федотов, Н. Н. Романов.— Там же, с. 619—622.

Институт органической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 26.01.83

НДК 547.551.21.024 [541.122+541.127]

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛКИЛА В РЕАКЦИИ ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ N-АЛКИЛАРИЛАМИНОВ

Н. М. Матвиенко, О. И. Качурин, В. Г. Чехута

Ранее было показано, что кислотнокатализируемое трансалкилирование N-метилариламинов осуществляется по двум конкурирующим механизмам: прямым бимолекулярным обменом метильной группы и стадийным ее переносом по схеме дезалкилирование — N-алкилирование [1]. Важнейшим фактором, влияющим на соотношение соответствующих кинетических потоков, является, по-видимому, стерическая доступность реакционного центра. Так, если N-метилариламины со свободным ортоположением трансалкилируются преимущественно или исключительно по межмолекулярному механизму [2], то для N-метил-*o*-толуидина наряду с ним отчетливо проявляется также стадийный механизм [1]. В данной работе исследовано влияние на кинетику и механизм реакции трансалкилирования структуры N-алкильного заместителя в ариламине как фактора, определяющего стерическую доступность реакционного центра.

В качестве изучаемых объектов выбраны N-этил- и N-изопропиланилины.

Условия эксперимента те же, что и для ранее изученных субстратов [1, 2]: температура 473 К, катализатор (метансульфокислота) — в количестве 0,5 моль на моль суммы аминов. Для изучения переноса алкильной группы в системах N-этилированных анилинов

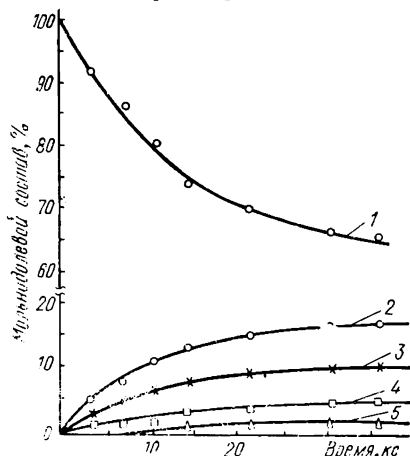


Рис. 1. Диспропорционирование N-этиланилина: 1 — N-этиланилин; 2 — анилин; 3 — N, N-диэтиланилин; 4 — N-этил-*n*-этиланилин; 5 — *n*-этиланилин. Точки — эксперимент, линии — расчет.

были поставлены три серии опытов: трансалкилирование N-этиланилина; трансалкилирование смеси равномолекулярных количеств N, N-диэтиланилина и анилина; дезалкилирование N, N-диэтиланилина.

При трансалкилировании N-этиланилина в реакционной смеси кроме этилированных по азоту присутствуют также C-алкилированные продукты, идентифицированные методом ГЖХ по стандартам (рис. 1). Различные мольных количеств третичного и первичного аминов, впервые

наблюдавшееся нами для трансалкилирования N-метил-о-толуидина [1], имеет место и в данном случае.

Трансалкилирование смеси равномолекулярных количеств N, N-диэтиланилина и анилина в присутствии МСК (рис. 2) идет без образования С-алкильных продуктов и с более высокой скоростью.

При нагревании N, N-диэтиланилина и МСК в мольном соотношении 2 : 1 происходит межмолекулярный перенос этильной группы: после обработки реакционных масс в них обнаружен N-этиланилин (рис. 3).

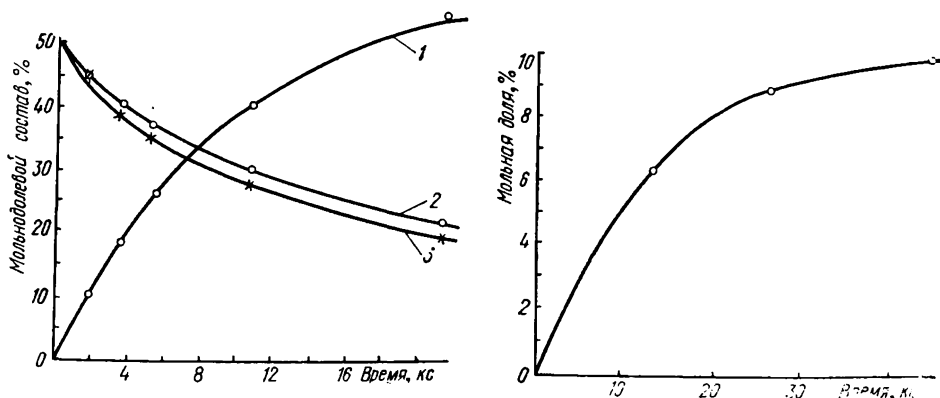
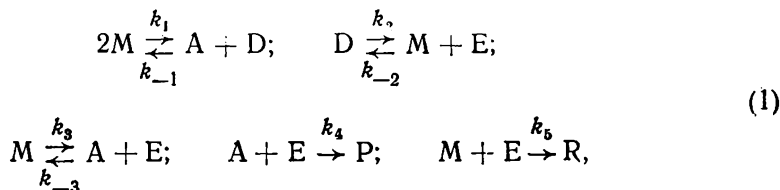


Рис. 2. Диспропорционирование в системе анилин — N, N-диэтиланилин — метансульфокислота (1 : 1 : 1): 1 — N-этиланилин; 2 — анилин; 3 — N, N-диэтиланилин. Точки — эксперимент, линии — расчет.

Рис. 3. Диспропорционирование N, N-диэтиланилина в присутствии МСК (мольное соотношение 2 : 1; 473 К). Кривая соответствует N-этиланилину.

Этилметилат — химическая форма переноса этильной группы через среду — был идентифицирован в реакционных массах опыта трансалкилирования методом ГЖХ по стандарту.

Таким образом, при переносе этильной группы в системах N-этилированных анилинов происходят следующие реакции:



где А, М, D — соответственно незамещенный, моно- и диэтилированные по азоту амины; E — этилметилат; P, R — n-этиланилин и N-этил-n-этиланилин соответственно.

Для решения столь сложной (8 констант) системы уравнений привлечена аналоговая вычислительная техника (МН-10М). Схеме (1) соответствует система дифференциальных уравнений и уравнений материального баланса:

$$\begin{aligned}
 \dot{a} &= (k_1 m^2 - k_{-1} a d) + k_{-3} m - k_{-3} a e - k_4 a e; & \dot{r} &= k_5 m e; \\
 \dot{d} &= (k_1 m^2 - k_{-1} a d) + k_{-2} m e - k_2 d; & m &= 1 - a - d - p - r; \\
 \dot{p} &= k_4 a e; & e &= a - d - r + i - 1.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Здесь концентрации различных химических форм, представленных на схеме (1), обозначены соответствующими строчными буквами; i — число обменивающихся этильных групп на моль амина.

Для решения системы (2) с помощью структурной схемы, приведенной на рис. 4, использованы экспериментальные данные трех указан-

ных серий опытов. В результате получен следующий набор констант ( $c^{-1}$ ):\*

$$k_1 = 3,5 \cdot 10^{-5}; \quad k_2 = 5,5 \cdot 10^{-6}; \quad k_3 = 1,5 \cdot 10^{-5}; \quad k_{-1} = 4,5 \cdot 10^{-4};$$

$$k_{-2} \approx 9,6 \cdot 10^{-5}; \quad k_{-3} \approx 1,1 \cdot 10^{-3}; \quad k_4 = 1,3 \cdot 10^{-4}; \quad k_5 = 1,4 \cdot 10^{-4}.$$

Точность констант  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2 \sim 10\%$ ,  $k_3$  до 15—20%, значения  $k_{-2}$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  — ориентировочны. Однако значимыми оказываются все восемь реакций схемы (1).

Опыт трансалкилирования N-изопропиланилина проведен в обычных условиях: температура 473 К,  $n=0,5$  моль МСК на моль амина.

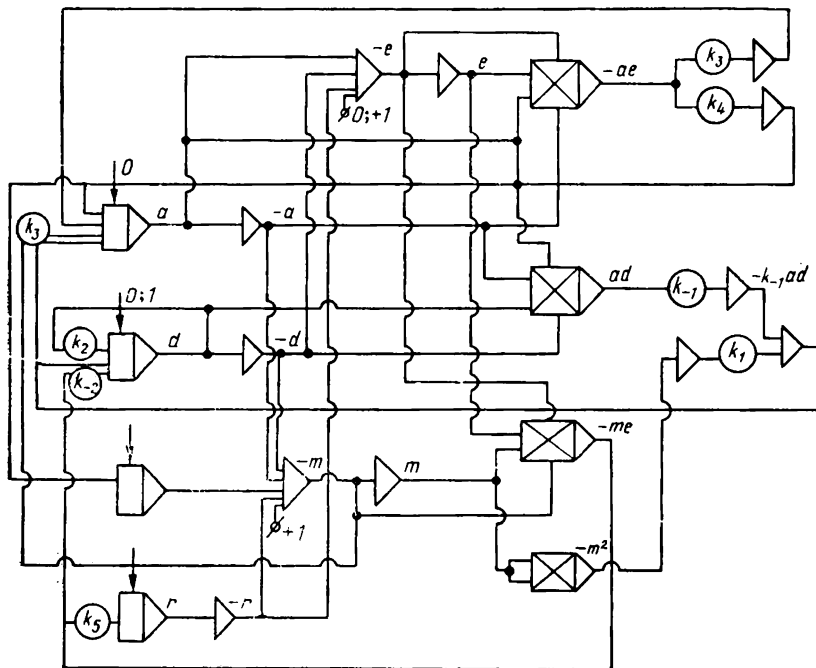


Рис. 4. Структурная схема решения системы (2).

Анализ реакционной массы после обработки показал превращение N-изопропиланилина (остаточное количество  $\sim 87\%$ ) в аналин ( $\sim 6\%$ ), N-изопропил-n-кумидин ( $\sim 6\%$ ) и лишь следы N, N-диизопропиланилина.

Как следует из кинетического анализа, при трансалкилировании N-этиланилина проявляются оба потока: прямой бимолекулярный обмен и стадийный механизм дезалкилирования-N-алкилирования с переносом алкильной группы через среду. В последнем случае становится возможным образование также S-алкилированных аминов. Вероятность появления таких продуктов будет возрастать в ряду устойчивости соответствующих алкильных катионов:  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < i\text{-C}_3\text{H}_7$ .

В случае механизма прямого бимолекулярного обмена алкильной группой влияние структуры алкила существенно и очевидно (таблица). Замена метильной группы на этильную приводит к снижению скорости прямой реакции в пять раз, а обратной — в два. Это и понятно, по-

\* Для концентраций, выраженных в безразмерной шкале [3].

сколькx для образования переходного состояния из катиона этилфенил-аммония и молекулы N-этиланилина (прямая реакция) необходима определенная ориентация в пространстве цепей N-алкильных заместителей, что приведет к снижению энтропии активации без компенсирующего изменения теплоты активации; в результате свободная энергия активации возрастает. В случае обратной реакции при образовании переходного состояния из катиона диэтилфенил-аммония и молекулы анилина особой конформационной перестройки частицы в ходе активации не требуется. Однако и в этом случае энтропия активации несколько снижается вследствие большей стерической напряженности переходного состояния в сравнении с таковым для N-метиланилина. Еще отчетливее проявляются стерические эффекты в N-изопропиланилине. Здесь бимолекулярный механизм практически не имеет места, наблюдается лишь дезалкилирование вторичного амина.

*Анилин, N-этиланилин, N,N-диэтиланилин* очищали фракционированием в вакууме товарных препаратов, чистоту контролировали хроматографически.

*N-Изопропиланилин* получали алкилированием форманилида изопропилбромидом в присутствии KOH в этаноле [4], очищали от примесей первичного амина водным раствором  $ZnCl_2$  [5].

Анализ смесей после обработки проведен методом ГЖХ. Условия анализа: ЛХМ-72, ДИП, колонки 3 м/4 мм, заполненные хромосорбом Р (45—60 меш) с 15 % ПЭГ-1500 и 5 % KOH. Температура 418 К, газ-носитель — гелий. Для качественного определения этилмезилата реакционную массу опыта трансалкилирования N-этиланилина экстрагировали  $CCl_4$  без нейтрализации. Условия: ЛХМ-72, ДИП, колонка 1 м, заполненная хезасорбом AW-HMDS, с 15 % апиезона L. Температура 383 К, газ-носитель — гелий. Время удерживания этилмезилата 0,17 кс.

1. Матвиенко Н. М., Качурин О. И., Чехута В. Г. Трансалкилирование N-метил-о-толуидина.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 12, с. 1298—1301.
2. Матвиенко Н. М., Качурин О. И., Чехута В. Г. Кинетика и равновесия реакции трансалкилирования N-метилариламинов.— Там же, 1982, 48, № 10, с. 1046—1049.
3. Качурин О. И., Матвиенко Н. М., Чехута В. Г. Диспропорционирование N-метиланилина.— Там же, 1979, 45, № 2, с. 139—144.
4. Хиккинботтом В. Реакции органических соединений.— М.: ГОНТИ, 1939.—579 с.
5. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей.— М.: Госхимиздат, 1955.—839 с.

Институт физико-органической химии  
и углекими АН УССР, Донецк

Поступила 22.02.83