

УДК547:541.02

ПОЛУЧЕНИЕ 2-ИЗОПРОПИЛАМИНО-1-ФЕНИЛЭТАНА МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

И.Д.Ахмедов, И.Е.Мельникова

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида,29; e-mail: melnikovanat@list.ru*

В условиях межфазного катализа осуществлена реакция алкилирования изопропиламина с применением в качестве алкилирующего агента 2-фенилэтилбромида. Взаимодействие в системе бензол/твёрдый K_2CO_3 в присутствии каталитических количеств бромида триэтилбензиламмония при $60^\circ C$ в течение 5 часов даёт 2-изопропиламино-1-фенилэтан – соединение, которое до сих пор не было описано в химической литературе. Структура синтезированного продукта идентифицирована методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: межфазный катализ, органический синтез, алкилароматические амины

Ароматические соединения с аминогруппой в боковой цепи обладают ярко выраженным физиологическим действием. Препараты на их основе находят широкое применение в медицинской практике [1]. Традиционные методы синтеза этих соединений многоступенчаты, чрезвычайно трудоёмки и продолжительны.

Существует возможность синтеза ароматических соединений с аминогруппой в боковой цепи методом межфазного катализа (МФК), когда оба реагента находятся в органической фазе, но взаимодействуют лишь в присутствии основания (твёрдого или локализованного в водной фазе), генерирующего анион одного из реагентов на межфазной границе. Эта методика позволяет исключить отмеченные выше трудности [2]. Роль катализатора сводится к переносу генерируемого *in situ* аниона от поверхности раздела фаз в объём органической фазы.

В качестве оснований, генерирующих анионы *in situ* на границе раздела фаз, чаще всего используются твёрдые щёлочи (NaOH, KOH), реже – карбонаты, бикарбонаты [3]. Рассматривалась также возможность применения в МФК реакций ал-

килирования систем CaO – KOH и CaH_2 – KOH [4].

В случае МФК типа жидкость/твёрдое тело в качестве переносчика анионов наиболее эффективны четвертичные органические соли – соли тетраалкиламмония $R_4N^+X^-$. Это связано как со свойствами катиона (его липофильностью, определяющей его нахождение в органической или водной фазе, и экстрагирующей способностью), так и с природой аниона X^- , определяющей его способность к ионному обмену с анионом реагента. Относительно низкая термическая и химическая стабильность обычных четвертичных органических солей не является препятствием для реализации подобного рода синтезов, т.к. присутствующие в реакционной системе алкилирующие агенты взаимодействуют с триалкиламинами, образующимися при разложении солей, и регенерируют четвертичные соли [2].

В настоящей статье рассмотрен синтез алкилароматического амина – 2-изопропиламино-1-фенилэтана методом МФК с триэтилбензиламмонийбромидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В реакции синтеза использовали: бензол – $t_{кип.} 80^\circ C$, квалификация «х.ч.»; K_2CO_3 – квалификация «х.ч.»; 2-фенилэтилбромид $Ph-(CH_2)_2-Br$ фирмы Sigma

Aldrich, $t_{кип.} 88 - 92^\circ C$ (11 мм рт.ст.), $d_4^{20} 1.366$, $n_d^{20} 1.556$; изопропиламин $(CH_3)_2CH-NH_2$ фирмы Sigma Aldrich, $t_{кип.} 32 - 34^\circ C$, $d_4^{20} 0.688$, $n_d^{20} 1.374$; триэтиламм-

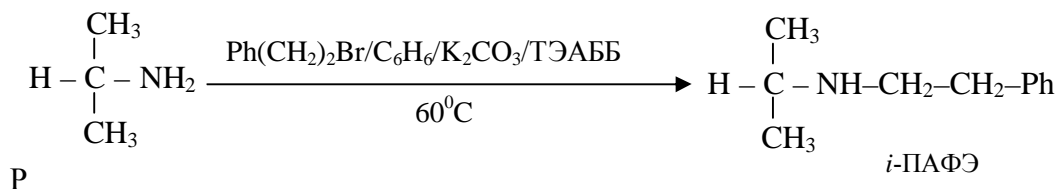
моний бензилбромид (ТЭАББ) $[(C_2H_5)_3-N^+-CH_2-Ph]Br^-$ фирмы Sigma Aldrich, $t_{пл.} 194^\circ C$, 99%-ой чистоты.

Синтез 2-изопропиламино-1-фенилэтана (*i*-ПАФЭ) осуществляли по нижеприведенной методике.

Смесь 0.25 моль изопропиламина, 0.1 моль 2-фенилэтилбромида, 12 г K_2CO_3 , 200 мл бензола, ТЭАББ в каталитических количествах нагревали при $60^\circ C$ в течение 5 часов на водяной бане в колбе ёмкостью 500 мл с обратным холодильником. По завершении реакции избыток изопропил-

амина отгоняли. К остатку прибавляли 120 мл дистиллированной воды, смесь перемешивали. Бензольный слой отделяли и высушивали безводным Na_2SO_4 . Бензол отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме при остаточном давлении 8 мм рт.ст. Выход продукта 83%, $t_{кип.} 150^\circ C$.

Для идентификации синтезированного алкилароматического амина применяли методы ИК (VARIAN 3600, в плёнках в кюветах из KBr) - и ЯМР (BRUKER AC 3000, растворители ацетон, дейтерированный хлороформ)-спектроскопии. Маршрут реакции представляется следующим образом:



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре синтезированного продукта (рис.1) присутствуют полосы поглощения с максимумами при 685 и 740 cm^{-1} , характерные для монозамещения в бензольном кольце. Поглощения в диапазоне $2840-2980$ cm^{-1} характерны для валентных колебаний связи C-H в метиль-

и метиновых $\geq C-H$ группах, включенных в молекулу *i*-ПАФЭ. За деформационные колебания C-H связей в этих же группах в диапазоне $1280 - 1500$ cm^{-1} отвечают полосы с максимумами поглощения при $1490, 1966, 1450, 1374, 1320$ cm^{-1} .

ных $-CH_3$, метиленовых $>C$

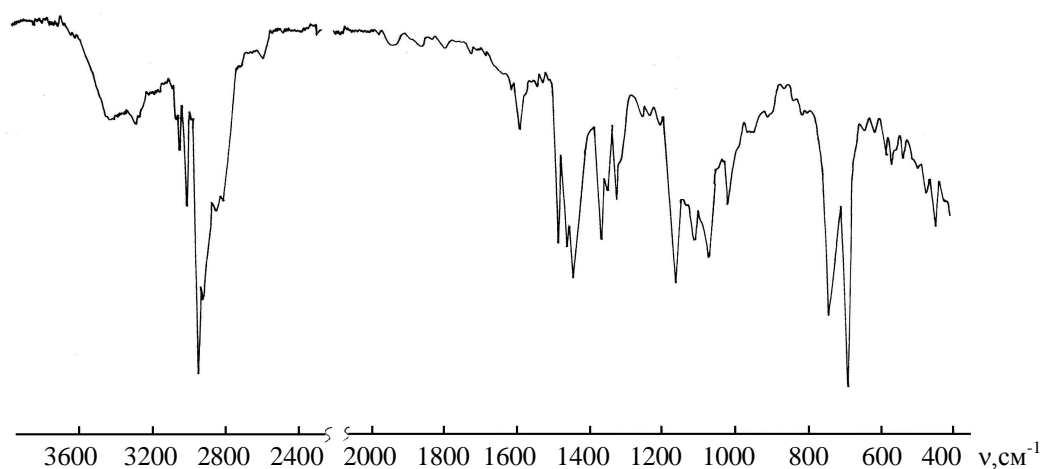


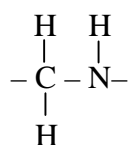
Рис.1. ИК-спектр *i*-ПАФЭ.

Полоса поглощения с максимумом при 3110 см^{-1} характеризует валентные колебания С–Н-связи в ароматическом кольце.

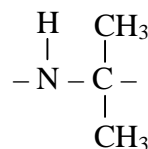
Поглощение, вызванное деформационными колебаниями в N–H-группе, зафиксировано при 1590 см^{-1} . Поглощение, ответственное за валентные колебания в этой группе, обнаруживается при 3480 см^{-1} .

Поглощение, вызванное деформационными колебаниями в N–H-группе, зафиксировано при 1590 см^{-1} .

В диапазоне $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре *i*-ПАФЭ обнаруживаются полосы поглощения с максимумами при $1030, 1080, 1120, 1175, 1240\text{ см}^{-1}$, которые характеризуют валентные колебания –С–N-связей двух типов – I и II:



тип I



тип II

В ^1H ЯМР-спектрах (рис.2) химические сдвиги при 0.99 ppm , 1.02 ppm и химические сдвиги в интервале $2.72\text{--}2.87\text{ ppm}$ характеризуют метильные, метиленовые,

метиновые протоны. Сигналы с химическими сдвигами в интервале $7.2\text{--}7.4\text{ ppm}$ отвечают протонам бензольного кольца.

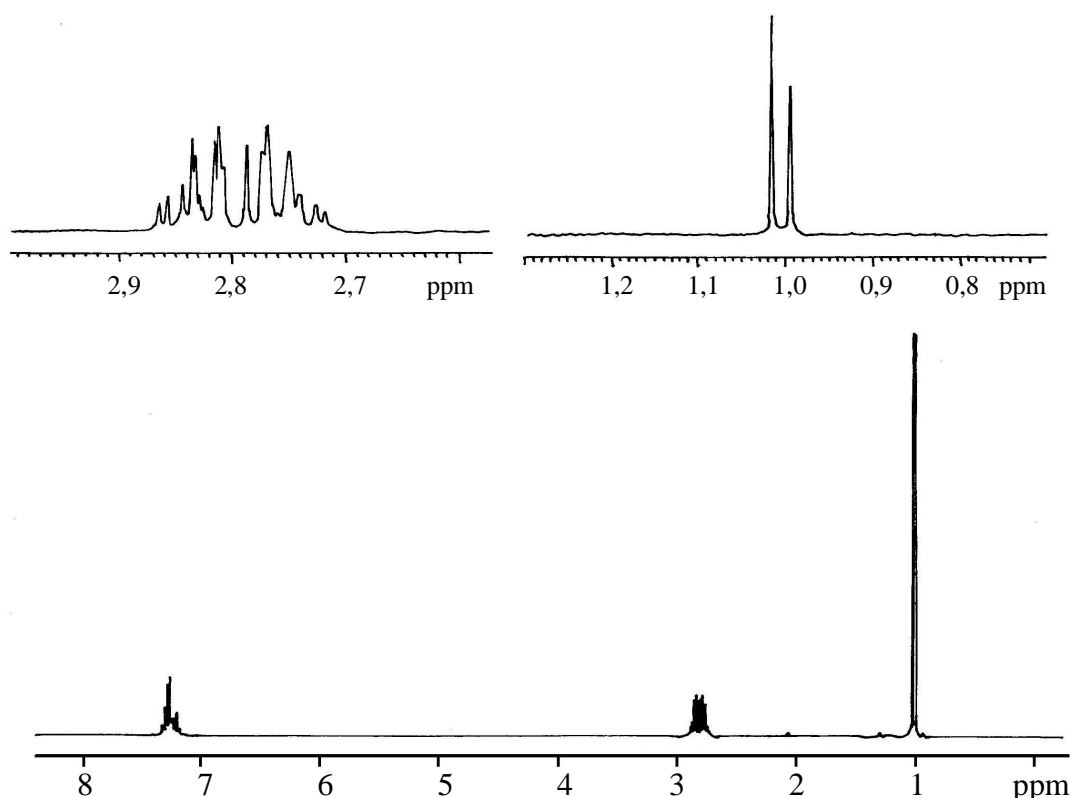


Рис. 2. ^1H ЯМР - спектр *i*-ПАФЭ

Проявляющийся в ^{13}C ЯМР-спектре (рис.3) синтезированного алкилароматического амина химический сдвиг при 22.8

ppm характерен для углеродных атомов C_1, C_1' двух метильных групп в изопропиловом фрагменте.

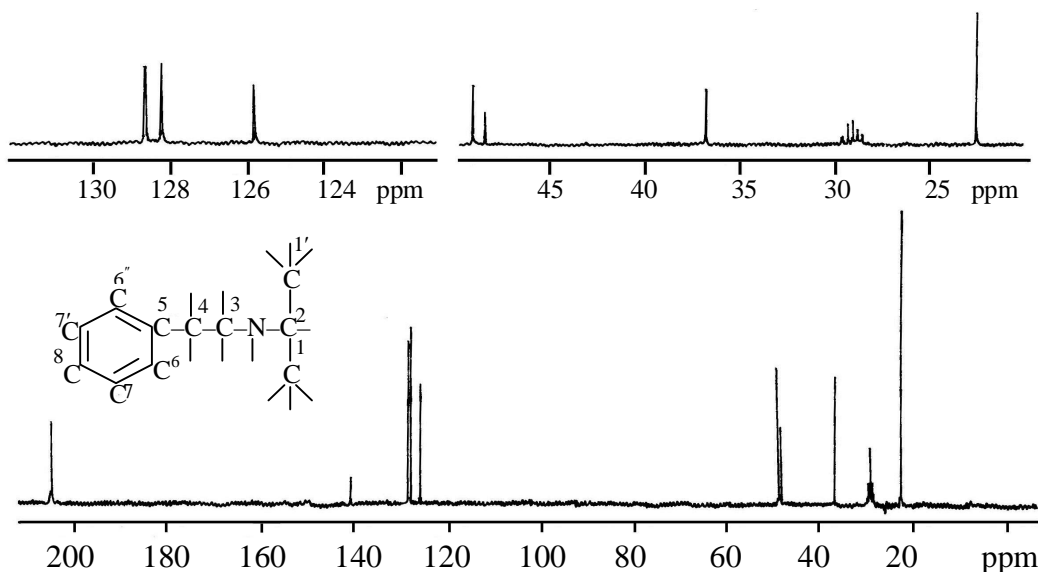


Рис.3. ^{13}C ЯМР-спектр *i*-ПАФЭ.

Химические сдвиги при 22.5 ppm, 36.9 ppm, 48.4 ppm соответствуют атомам углерода метильных, метиленовых, метиновых групп боковой цепи бензольного кольца. Атом углерода, непосредственно связанный с азотом, сдвигает сигнал на 49.0 ppm. Сигналы от углеродов бензольного кольца сдвинуты на 125.75 ppm (C_8), 128.25 ppm (C_7, C_7'), 128.70 ppm (C_6, C_6'), 142 ppm (C_5).

Таким образом, результаты спектроскопических исследований подтверждают образование *i*-ПАФЭ. Метод МФК позволяет осуществить синтез алкилароматического амина с высоким выходом, скоростью, селективностью в условиях упрощённой экспериментальной процедуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каррер П. Курс органической химии. Л.: 1962. С. 576–577.
2. Гольдберг Ю.Ш. Избранные главы межфазного катализа. Рига: Изд-во Зинатне. 1989. 554 с.
3. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир. 1987. 485 с.
4. Мистрюков Э.А., Ержанов А.А., Коршевец И.К. Смеси CaO-KOH и $\text{CaH}_2\text{-KOH}$ как твёрдые основания в реакциях межфазного переноса. //Изв. АН СССР. Сер.Хим. 1987. № 8. С.1799–1801.

FAZALARARASI KATALİZ YOLU İLƏ 2-İZOPROPİLAMİN-1-FENİLETANIN ALINMASI

İ.D.Əhmədov, N.Y.Melnikova

Alkilləşdirici agent olaraq 2-feniletillbromiddən istifadə etməklə, fazalararası kataliz şəraitində izopropilaminin alkilləşməsi reaksiyası həyata keçirilmişdir. Benzol/bərk K_2CO_3 mühitində, katalitik miqdarda trietilbenzilammoniumbromid iştirakı ilə 60°C , 5 saat qarşılıqlı təsir nəticəsində 2-izopropilamin-1-feniletan alınır. Alınan maddə haqqında bu qünə kimi heç bir kimyəvi ədəbiyyətdə məlumat yoxdur. Sintez olunan birləşmənin quruluşu İQ-, NMR-spektroskopik üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: fazalararası kataliz, üzvi sintez, alkilaromatik aminlər.

*PRODUCTION OF 2-ISOPROPYLAMINE-1-PHENYLETHAN
BY MEANS OF INTER-PHASE CATALYSIS METHOD*

I.D.Akhmedov, N.Y.Melnikova

In terms of phase transfer catalysis, the alkylation reaction of the isopropylamine has proceeded using 2-phenylethylbromide as the alkylating agent. Interaction in the system benzene / hard K_2CO_3 in the presence of catalytic amounts of triethylbenzylammoniumbromide at $60^\circ C$ for 5 hours yields a 2-isopropylamino-1-phenylethane. This compound has not been described in chemical literature so far. The structure of the synthesized product was identified by IR-, NMR-spectroscopy.

Keywords: *inter-phase catalysis, organic synthesis, alkylaromatic amines*