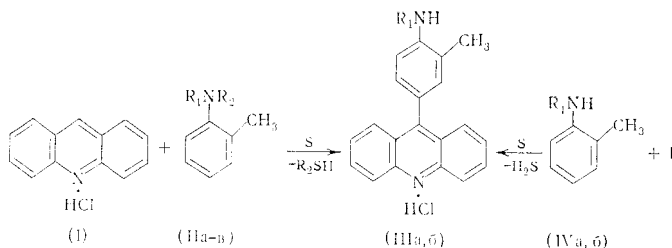


Академик И. Я. ПОСТОВСКИЙ, О. Н. ЧУПАХИН, В. Л. РУСИНОВ

НОВЫЙ СЛУЧАЙ ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЯ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ АРИЛАМИНОВ

Продолжая исследование реакции аминарилирования акридинов в присутствии серы (¹, ²) мы обнаружили, что ряд стерически затрудненных диалкил-*о*-толуидинов при атаке акридиниевым катионом подвергается расщеплению по диалкиламиногруппе.

При этом в отличие от незатрудненных ариламинов (¹) образование продуктов конденсации сопровождается выделением меркаптанов



a — $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; б — $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$; в — $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$.

Например, в результате реакции N,N-диметил-*о*-толуидина IIa с гидрохлоридом акридина I образуется не 9-(4-диметиламино-3-метилфенил)-акридин, как было указано (²), а продукт дезалкилирования 9-(4-метиламино-3-метилфенил)-акридин IIIa. В аналогичной реакции N,N-диэтил-*о*-толуидин IIб, взаимодействуя с акридином, дезэтилируется. Этильная группа в IIб не переходит в бензольное кольцо, как, например, при термическом разложении IIб (³), а элиминируется, превращаясь в $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. Последний поглощался CCl_4 и обнаружен в нем с помощью и.-к спектроскопии (характеристические антисимметричные колебания $\nu_{\text{SH}} = 2603 \text{ см}^{-1}$). При добавлении к этому раствору спиртового раствора сулемы выпадает белый осадок меркаптида ртути.

Если в диалкиламиногруппе содержится метил и этил, то при введении акридинового остатка такой ариламин отщепляет этильную группу (случай IIв).

О наличии вторичной аминогруппы в продуктах реакции IIIa, б говорят следующие данные. В и.-к. спектрах этих соединений обнаружена характерная для валентных колебаний N—H-связи полоса поглощения в области 3460 см^{-1} . III вступают в характерную для вторичных аминов конденсацию с нафтилизацианатом с образованием соответствующих производных мочевины V. Кроме того, соединения III идентичны по и.-к. спектрам, значениям R_f и не дают температурной дисперсии в пробе смешения с арилакридидами заведомого строения, полученными из моноалкил-*о*-толуидинов IVa, б. В то же время III отличаются по всем этим данным от N,N-диалкиламинотолилакридинов, полученных по Ачесону (⁴) из акридона и диалкил-*о*-толуидинов в присутствии хлорокиси фосфора.

Элиминирование алкильного остатка у стерически затрудненных ариламинов происходит в переходном состоянии, так как нагревание ариламинов с серой при температуре реакции не вызывает никаких превращений. Скорее всего, такое переходное состояние близко по своей структуре к VI, в котором копланарное расположение диалкиламиногруппы и фе-

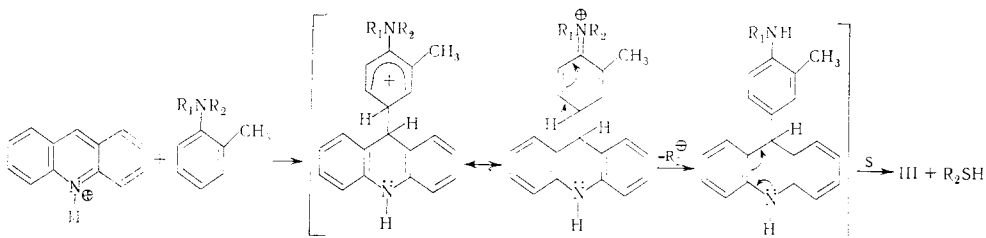
Таблица 1

Исходный ариамин	Продукт реакции	Т. пл., °С (растворитель)	R_t	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			ν_{N-H} , см ⁻¹	Выход, %
					С	Н	N	С	Н	N		
IIa	IIIa	285—287 (ксп. лол)	0,50	C ₂₁ H ₁₈ N ₂	84,8	6,3	9,0	84,5	6,1	9,4	3463	55
IIб	IIIб	250 (ксп. лол)	0,54	C ₂₂ H ₂₀ N ₂	84,7	6,3	9,5	84,6	6,4	9,0	3350	30
IIв	IIIa	288—287 (ксп. лол)	0,50	C ₂₁ H ₁₈ N ₂	84,6	6,0	9,3	84,5	6,1	9,4	3463	30
IVa	IIIa *	285—287 (ксп. лол)	0,50	C ₂₁ H ₁₈ N ₂	—	—	—	—	—	—	3463	57
IVб	IIIб **	250 (ксп. лол)	0,54	C ₂₂ H ₂₀ N ₂	84,3	6,5	9,1	84,6	6,4	9,0	3350	70

* Не дает температурной депрессии в пробе смешения с IIIa, полученным из IIa.

** Не дает температурной депрессии в пробе смешения с IIIб, полученным из IIб.

нильного кольца может быть реализовано лишь при отщеплении одного из алкильных остатков.



Последний отщепляется, вероятно, в виде карбокатиона, который, взаимодействуя с образующимся сульфгидрильным ионом, дает меркаптан.

И.-к. спектры сняты на приборе UR-20 в хлороформе и вазелиновом масле. Хроматографические анализы проведены на приборе «Вырухром» А-1 с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель гелий, колонка 4 × 2000 мм, 20% полиэтиленгликольадипината на целите-545, температура 180°. Тонкослойная хроматография проводилась на окиси алюминия второй степени активности, элюент — хлороформ. IIa — в получены по (6). Отсутствие первичных и вторичных аминов в исходных IIa — в подтверждено данными г.ж.х. и и.-к. спектроскопии. IVa, б получены по (7).

Реакция гидрохлорида акридина с ариламинами проводилась по методике, описанной в (2). Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1. Отходящие газы осушались P₂O₅ и поглощались CCl₄, охлажденным до 0°.

1-4-(9-акридин)-2-метилфенил-1-метил-2-нафтилмочевина (V). К раствору 0,3 г (0,001 моля) IIIa в спирте добавляют 1,7 г (0,01 моля) нафтилизонаната. Выпавший V фильтруют и кристаллизуют из смеси ДМФА — спирт 2 : 1. Выход 0,39 г (83%). Т. пл. 300°.

Найдено %: N 8,9
C₃₂H₂₅N₂O. Вычислено %: N 9,0

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
24 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. А. Трофимов, О. Н. Чупахин и др., Хим. гетероцикл. соед., № 1, 112 (1974).
- 2 В. Л. Русипов, О. Н. Чупахин и др., там же, № 2, 216 (1972).
- 3 Н. Н. Ворождов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 1950.
- 4 Л. Беллами, Инфракрасные спектры сплошных молекул, ИЛ, 1963, стр. 499.
- 5 R. Acheson, M. Robinson, J. Chem. Soc., 1956, 484.
- 6 H. Ley, G. Pfeifer, Ber., 54, 376 (1921).
- 7 J. Braun, K. Heider, E. Müller, Ber., 51, 279 (1918).