

ческой химии". М., "Мир", 342, 1967.

3. H. Y. Chen, L. E. Makka, R. L. Minnhan, A. Y. Krezd, E. V. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5102, 1971.

4. В.Ф.Травень, В.А.Смрчек, Б.И.Степанова. ХТС, 568, 1967.

ПЕРЕГРУППИРОВКА *N*-АЦЕТИЛДИФЕНИЛАМИНА

Е.Е.Сироткина, Р.М.Коган

Перегруппировка Фриса-Роземунда, как удобный препаративный метод синтеза жирно-ароматических кетонов в применении к производным диариламинов, не дала положительных результатов. При перегруппировке *N*-замещенных диариламинов образующиеся орто-производные либо циклизуются в соответствующие акридины / I / либо, как в случае *N*-ацетилдифениламина, перегруппировка не осуществляется даже в присутствии таких активных катализаторов как хлористый алюминий, полифосфорная кислота /2, 3/.

Нами исследована перегруппировка *N*-ацетилдифениламина в присутствии эквимолекулярных количеств хлористого алюминия и хлористого водорода в среде различных органических растворителей при различной температуре и продолжительности реакции. Во всех исследованных случаях наблюдается интермолекулярная перегруппировка с образованием диацетилдифениламина и дифениламина. В ряде исследованных растворителей (нитробензол, нитрометан, хлорбензол, хлористый метилен) лучшим оказался последний; наибольший выход диацетилдифениламина (30% от теоретического) достигается за 30 минут реакционного времени при температуре 40-41°C. С увеличением продолжительности реакции возрастает осмоление продуктов.

Для выяснения донорной активности гетероатомов ацетильных производных дифениламина исследованы ИК-спектры комплексов *N*-ацетилдифениламина и диацетилдифениламина с хлористым алюминием. В спектрах комплексов появляются новые полосы поглощения в областях 1400-1700 см⁻¹ и 2900-3100 см⁻¹, свидетельствующие о том, что в комплексообразовании принимают участие оба ониевого центра. При добавлении в систему хлористого водорода увеличивается интенсивность полосы поглощения связанной С=О группы (1572 см⁻¹) и уменьшается интенсивность полосы поглощения тре-

тичной аминогруппы ($1200-1400\text{ см}^{-1}$), что хорошо согласуется со способностью производных дифениламина давать с сильными кислотами соединения по типу аммонийных солей. Солеобразование по атому азота, повидимому, приводит к ослаблению связи $C-N$ в результате чего происходит перегруппировка ацильной группы из N -положения в ароматическое ядро. В случае отсутствия такой соли перегруппировки не наблюдается / 2, 3 /.

Экспериментальная часть

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и соединенную с прибором для получения газообразного хлористого водорода, помещают 5,025 г ($0,025\text{ М}$) N -ацетилдифениламина (Т пл. 101°C), 20 мл хлористого метилена и пропускают газообразный хлористый водород в течение 20 минут. При этом выпадает солянокислая соль N -ацетилдифениламина. После добавления катализаторной суспензии (3,32 г хлористого алюминия в 10 мл растворителя) реакционная масса выдерживалась 30 минут при температуре $40-41^{\circ}\text{C}$ и затем выливалась в воду со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались водой до нейтральной реакции и высушивались на воздухе.

Продукты реакции разделены методом препаративной тонкослойной хроматографии / 4 / на слое силикагеля (КСК) толщиной 1 см в системе растворителей изопропиловый спирт-бензол (1:6). Выделено 1,87 г диацетилдифениламина (30 % от теоретического). Анализы: Т пл. $87-88^{\circ}\text{C}$ (одна перекристаллизация из спирта), М.в. 250 (рассчитано 253), N % 5,4 (вычислено 5,53), общее содержание N -ацетильных групп (гидролитическим расщеплением / 5 /), 33,0 % (вычислено 33,9), количество N -ацетильных групп (гидролитическим оксимированием / 5 /) 16,4 % (вычислено 16,9). ИК-спектры (ИКС-14) диацетилдифениламина свидетельствуют о наличии $C=O$ (1674 см^{-1}), $C-N$ (1300 см^{-1}), 1,2-замещенного бензольного кольца ($1038-1080\text{ см}^{-1}$, 692 см^{-1}), следовательно, ацетильные группы находятся: одна - у атома, другая - в орто-положении ароматического ядра.

Литература

1. А.Е.Порай-Кошиц. Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1949.
2. Б.И.Ардашев, В.И.Минкин. Успехи химии. 28, 2, 1959.

3. Birchall J. M., Phorpe D. H., *J Chem. Soc.*, 2898 (1966)
4. А.А.Ахрем, А.И.Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М.-Л., "Наука", 1965.
5. Губен-Вейль. Методы органической химии. М., "Наука", 1963.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-ОКСИДИФЕНИЛАМИНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Е.Е.Сироткина, Р.М.Коган

Исследование взаимодействия виниловых эфиров с ароматическими соединениями, у которых две активные группы: гидроксильная и аминогруппа, представляет интерес для получения виниловых мономеров и полимеров. При использовании ароматических аминоалкоголей с гидроксильной группой в боковой цепи с хорошим выходом синтезированы, вместо ожидаемых алкениловых эфиров, циклические аддукты / 1 /. Описаны виниловые эфиры аминифенолов и оксидифениламинов, полученные винилированием по Реппе, причем реакционно способной оказалась только гидроксильная группа / 2 /.

В данной работе изучено поведение 4-оксидифениламина в реакции винилового обмена с винилацетатом в присутствии солей ртути и серной кислоты. Количество прореагировавших аминогрупп определялось методом нитрозирования / 3 /, конверсия оксигрупп рассчитана как разность между общей конверсией винилацетата и количеством прореагировавших аминогрупп.

Как видно из данных, приведенных в табл. I, скорость взаимодействия $>N$ и $-OH$ -групп зависит от соотношения исходных реагентов, причем наиболее активной является аминогруппа. N -винильная группа в условиях реакции сразу полимеризуется, а винилоксигруппа не претерпевает дальнейших превращений.

Введение электродонорной оксигруппы в пара-положение ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле амина /4/, которое сопровождается увеличением отрицательного заряда на атоме азота. Этим, по-видимому, объясняется преимущественное перевинилирование 4-оксидифениламина по аминогруппе.

При соотношении амин:винилацетат = 1:1 продукты реакции представляют собой N -виниловые олигомеры, содержащие незамещенные окси-группы; при избытке винилацетата по отношению к