

ПЕРЕГРУППИРОВКА N-АЦЕТИЛДИФЕНИЛАМИНА

Е. Е. СИРОТКИНА, Р. М. КОГАН

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Перегруппировка Фриса-Роземунда как удобный препаративный метод синтеза жирно-ароматических кетонов в применении к производным диариламинов не дала положительных результатов. Образующиеся ортопроизводные N-замещенных диариламинов либо циклизуются в соответствующие акридины [1], либо в случае N-ацетилдифениламина перегруппировку осуществить не удалось даже в присутствии таких активных катализаторов, как хлористый алюминий и полифосфорная кислота [2, 3].

Нами исследована перегруппировка N-ацетилдифениламина в присутствии эквимолекулярных количеств хлористого алюминия и хлористого водорода в среде некоторых органических растворителей при различной температуре и продолжительности реакции. Во всех исследованных случаях наблюдается интермолекулярная перегруппировка с образованием диацетилдифениламина и дифениламина. В ряду 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°С. 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 и 2900—3100 см⁻¹, свидетельствующие о том, что в комплексообразовании принимают участие оба оксигеновых центра. При добавлении в систему хлористого водорода увеличивается интенсивность полосы поглощения связанной С—О группы (1572 см⁻¹) и уменьшается интенсивность полосы поглощения третичной аминогруппы (1200—1400 см⁻¹), что хорошо согласуется со способностью производных дифениламина давать с сильными кислотами соединения по типу аммонийных солей. Солеобразование по атому азота, по-видимому, приводит к ослаблению связи С—N, в результате чего происходит перегруппировка ацетильной группы из N-положения в ароматическое ядро. В случае отсутствия такой соли перегруппировка 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 M) N-ацетилдифениламина ($T_{пл} = 101^\circ\text{C}$), 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 $40\text{--}41^\circ\text{C}$ 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). Анализ: $T_{пл} = 87\text{--}88^\circ\text{C}$ (одна перекристаллизация из спирта), M. в. 250 (вычислено 253), $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, N % 5,4 (вычислено 5,53), общее содержание ацетильных групп (гидролитическим расщеплением [5]), 33,0% (вычислено 33,9), количество C-ацетильных групп (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 ($1038\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, 692 см^{-1}), следовательно, одна ацетильная группа находится у атома азота, другая — в ортоположении ароматического ядра.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Порай-Кошиц, А. А. Хархаров. Известия АН СССР, ОХН, 1086, 1944.
2. Б. И. Ардашев, В. И. Минкин. Успехи химии, 28, 1186, 1959.
3. J. M. Birchal, D. H. Thogre, J. Chem. Soc. 22, 2898 (1968).
4. Э. Шталь. Хроматография в тонких слоях. М., «Мир», 1965.
5. Губен-Вейль. Методы органической химии. М., 1963.