

УДК 543.422.23+543.422.4:547.233+547.466.3

Х.В. Липшица, Т.И. Пехк, П.Г. Кристьянсон,
К.Ю. Сиймер

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение УІ

Структура продуктов амидометилирования аминов

В предыдущих исследованиях [1-4] описаны реакции первичных и вторичных N-алкиламинов и ароматических аминов с N-оксиметил-2-пирролидоном (МПЛ) и N-оксиметил- ϵ -капrolактамом (МКЛ). Основными продуктами реакции в случае первичных аминов являются алкиламино-бис-(N-метиллактамы), а в случае вторичных аминов - алкиламинометиллактамы. В качестве промежуточных продуктов реакции образуются триалкильные или тримарии производные пергидро-1,3,5-триазина или N,N'-метилен-бис-(диалкиламины) из вторичных аминов. Основными продуктами реакции в случае анилина являются N-(фениламинометил)-дактамы.

Структура конечных продуктов реакций была определена на основе химического анализа и спектров ПМР. Для окончательного установления структуры этих соединений были сняты однозначно интерпретируемые спектры ЯМР углерода - I3. Химические сдвиги ^{13}C четырех продуктов измерены на ЯМР-спектрометре типа WН 90 и приведены в таблице I. Спектры ЯМР ^{13}C полностью подтверждают уже предложенные структуры.

При исследовании механизма и кинетики реакций этого типа целесообразно пользоваться также ИК-спектроскопией. Параллельно со спектрами ПМР были сняты ИК-спектры всех промежуточных и конечных продуктов и наблюдали за ходом реак-

Таємнича I

Химические сдвиги δ_{C} продуктов амидометилирования аминов (в хлороборне)

ций в областях спектра, где появляются полосы реагирующих и возникающих функциональных групп. ИК-спектры были сняты веществам в чистом виде или их суспензиям в нуйоле на спектрометре UR-20.

При реакции анилина с МКЛ и МПЛ [3] был выделен и проанализирован циклический промежуточный продукт трансоксиметилирования анилина. В ИК-спектре исчезли соответствующие NH_2 -группам полосы. В области полос виброволновых деформационных колебаний ароматических $=\text{CH}$ -связей ($\gamma (= \text{CH})$ 693, 758 cm^{-1}) нет изменений, значит не произошло замещения в ароматическом кольце. Сдвиг валентных колебаний $\nu (\text{C}_{\text{ap}}=\text{N})$ от 1280 cm^{-1} до 1233 cm^{-1} связан с замещением у атома N и полоса 1340 cm^{-1} указывает на появление метиленовой группы рядом с атомом N .

Конечный продукт реакции анилина с МПЛ в соотношении 1:1 (соединение (1) в табл. I) доказывается присутствием полос: $\nu(\text{NH})$ при 3318 cm^{-1} и $\delta(\text{NH})$ при 1552 cm^{-1} . В области $\gamma (= \text{CH})$ пара полос анилина 693 и 758 cm^{-1} указывает на замещение не в кольце, а у атома азота, полоса $\nu (\text{C}_{\text{ap}}=\text{N})$ также сдвинута от 1282 cm^{-1} до 1265 cm^{-1} с неразрешенным плечом при около 1275 cm^{-1} , принадлежащем связанныму 2-пирролидону. Полоса $\nu (\text{C=O})$ 2-пирролидона сдвинута от 1700 до 1670 cm^{-1} и в спектре нет полосы $\nu(\text{NH})$ 2-пирролидона при 3210 cm^{-1} , что указывает на присоединение 2-пирролидона по атому азота.

В соединении анилина с МКЛ в соотношении 1:1 (соединение (2) в табл. I) полоса $\nu(\text{NH})$ появляется при 3318 cm^{-1} , $\delta(\text{NH})$ при 1545 cm^{-1} ; не наблюдается замещения в ароматическом кольце по области $\gamma (= \text{CH})$ от 900 до 700 cm^{-1} . Полоса $\nu (\text{C=O})$ капролактама в соединении перекрываетяется с $\nu (\text{C=C})$ ароматического кольца и суммарная полоса появляется при 1625 cm^{-1} . Чувствительная к замещению полоса поглощения кольца капролактама при 1202 cm^{-1} сдвинута на частоту 1189 cm^{-1} .

Циклическое промежуточное соединение из трех молекул пентиламина и формальдегида имеет очень характерный спектр, из которого можно выбрать группу полос, характеризующую это соединение и позволяющую идентифицировать его в реакционной смеси, так как выбранные полосы не перекрываются с полосами

других компонентов или продуктов в смеси. Соответствующие полосы: 2800, 2660, I230, дублеты II38, III8 и 925, 908 cm^{-1} .

В спектре конечного продукта пентиламино-бис-(N-метил-2-пирролидона) (соединение (3) в табл. I) отсутствуют полосы в области NH_2 - и NH -групп. Некоторые полосы совпадают с полосами промежуточного "тримера", что указывает на присутствие третичного амина. ИК-полосы соединения (3) в чистом виде: 2960 (с.), 2938 (с.), 2876 (с.), 2865 (с.), I700 (о.с.), I500, I470, I430 (с.), I348, I290 (с.), I270 (пл.), I240 (пл.), I225, II76, II100, I080 (пл.), I062, I026, 965, 930, 900, 850, 760, 735 cm^{-1} . Следующая группа характерных полос, не перекрывающихся с полосами других компонентов реакционной смеси, позволяет идентифицировать конечный продукт уже в относительно малом количестве: I500, I225, II75, I025, 965 cm^{-1} .

ИК-полосы конечного продукта N-пентиламино-бис-(N-метил- ϵ -капролактама) (соединение (4) в табл. I): 2960(о.с.), 2935 (о.с.), 2880 (пл.), 2865 (о.с.), I660 (о.с.), I490 (с.), I465 (пл.), I450 (с.), I430 (пл.), I382 (с.), I357, I337, I300, I263, I245, II97 (с.), II80 (пл.), II50, II40 (пл.), I090 (с.), I060, 978 (с.), 940, 890, 848, 733, 715 (пл.) cm^{-1} . Неперекрывающиеся с полосами других компонентов реакционной смеси полосы конечного продукта: II80, дублет II40, II50, I090 (с.), I060 и 940 cm^{-1} . Большинство полос, принадлежащих капролактаму в этом соединении, в значительной степени сравнимы с полосами диметиленового эфира капролактама [5], что является доказательством присоединения двух остатков N-метиленкапролактама к гетероатому (кислород или азот в данном случае). Это явление еще раз подчеркивает аналогичность полос поглощения соединений со связями C-O и C-N в их структуре.

Конечный продукт дигексиламинометил-2-пирролидон имеет следующие ИК-полосы (в чистом виде): 2963 (о.с.), 2935 (о.с.), 2880 (пл.), 2865 (о.с.), I705 (о.с.), I500, I470(с.), I443, I430, I383, I290, I270 (пл.), I240, I220, II73, I097, I067 (пл.), I026, 997, 955 (пл.), 930, 895, 855, 760, 730 cm^{-1} . Группа полос, позволяющая определить присутствие этого соединения в реакционной смеси: I500, I290, 955 cm^{-1} и частично также полосы промежуточного соединения N,N'-метилен-бис-(дигексиламина).