

УДК 543.422.23+543.422.4:547.233+547.466.3

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

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

С о о б щ е н и е У I

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 -капролактамом (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 триалкил- или триарилпроизводные пергидро-1,3,5-триазины или *N,N'*-метилден-бис-(диалкиламины) из вторичных аминов. Основными продуктами реакции в случае анилина являются *N*-(фениламинометил)-лактамы.

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 - ^{13}C . Химические сдвиги ^{13}C четырех продуктов измерены на ЯМР-спектрометре типа WH 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-

Химические структуры ^{13}C продуктов асимметрирования аминов (в хлороформе)

Хим. структура в м.д. от TMS	N-(фениламинометил)- -2-пропиолон	N-(фениламинометил)- -ε-напролактам	Пентиламино-бис-(N-метил-2-пропиолон)	Пентиламино-бис-(N-метил-ε-напро- лактам)	
	(1)	(2)	(3)	(4)	
C ₁	145,5	145,6	49,1	48,6	
C ₂	112,7	113,0	28,2	25,5	
C ₃	128,9	128,7	26,1	28,0	
C ₄	117,8	117,6	21,1	20,8	
C ₅	128,9	128,7	12,7	12,2	
C ₆	112,7	113,0	-	-	
ароматич. кольцо					
C ₁	174,9	175,9	174,2	173,8	
C ₂	30,9	37,0	30,0	35,8	
C ₃	17,3	22,8	16,9	22,0	
C ₄	45,2	29,3	45,0	28,2	
C ₅	-	27,8	-	27,0	
C ₆	-	46,7	-	46,2	
амины					
-CH ₂ -	51,3	55,7	59,3	62,6	

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 внеплоскостных деформационных колебаний ароматических $=\text{CH}$ -связей (γ ($=\text{CH}$) $693, 758 \text{ см}^{-1}$) нет изменений, значит не произошло замещения в ароматическом кольце. Сдвиг валентных колебаний ν ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$) от 1280 см^{-1} до 1233 см^{-1} связан с замещением у атома N и полоса 1340 см^{-1} указывает на появление метиленовой группы рядом с атомом N.

Конечный продукт реакции анилина с МПЛ в соотношении 1:1 (соединение (I) в табл. I) доказывается присутствием полос: $\nu(\text{NH})$ при 3318 см^{-1} и $\delta(\text{NH})$ при 1552 см^{-1} . В области γ ($=\text{CH}$) пара полос анилина 693 и 758 см^{-1} указывает на замещение не в кольце, а у атома азота, полоса ν ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$) также сдвинута от 1282 см^{-1} до 1265 см^{-1} с неразрешенным плечом при около 1275 см^{-1} , принадлежащем связанному 2-пирролидону. Полоса ν ($\text{C}=\text{O}$) 2-пирролидона сдвинута от 1700 до 1670 см^{-1} и в спектре нет полосы $\nu(\text{NH})$ 2-пирролидона при 3210 см^{-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 см^{-1} , $\delta(\text{NH})$ при 1545 см^{-1} ; не наблюдается замещения в ароматическом кольце по области γ ($=\text{CH}$) от 900 до 700 см^{-1} . Полоса ν ($\text{C}=\text{O}$) капролактама в соединении перекрывается с ν ($\text{C}=\text{C}$) ароматического кольца и суммарная полоса появляется при 1625 см^{-1} . Чувствительная к замещению полоса поглощения кольца капролактама при 1202 см^{-1} сдвинута на частоту 1189 см^{-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, 1230, дублеты 1138, 1118 и 925, 908 см^{-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.), 1700 (о.с.), 1500, 1470, 1430 (с.), 1348, 1290 (с.), 1270 (пл.), 1240 (пл.), 1225, 1176, 1100, 1080 (пл.), 1062, 1026, 965, 930, 900, 850, 760, 735 см^{-1} . Следующая группа характерных полос, не перекрывающихся с полосами других компонентов реакционной смеси, позволяет идентифицировать конечный продукт уже в относительно малом количестве: 1500, 1225, 1175, 1025, 965 см^{-1} .

ИК-полосы конечного продукта н-пентиламино-бис-(N-метил-ε-капролактама) (соединение (4) в табл. I): 2960(о.с.) 2935 (о.с.), 2880 (пл.), 2865 (о.с.), 1660 (о.с.), 1490 (с.), 1465 (пл.), 1450 (с.), 1430 (пл.), 1382 (с.), 1357, 1337, 1300, 1263, 1245, 1197 (с.), 1180 (пл.), 1150, 1140 (пл.), 1090 (с.), 1060, 978 (с.), 940, 890, 848, 733, 715 (пл.) см^{-1} . Неперекрывающиеся с полосами других компонентов реакционной смеси полосы конечного продукта: 1180, дублет 1140, 1150, 1090 (с.), 1060 и 940 см^{-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-метиленакапролактама 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.), 1705 (о.с.), 1500, 1470(с.), 1443, 1430, 1383, 1290, 1270 (пл.), 1240, 1220, 1173, 1097, 1067 (пл.), 1026, 997, 955 (пл.), 930, 895, 855, 760, 730 см^{-1} . Группа полос, позволяющая определить присутствие этого соединения в реакционной смеси: 1500, 1290, 955 см^{-1} и частично также полосы промежуточного соединения N,N'-метилена-бис-(дигексиламина).