

УДК 547.233.07.(088.8) : 547.584

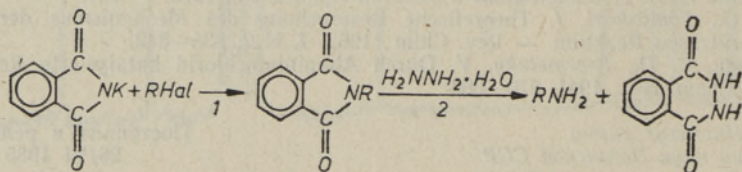
А. КУУСК, В. АЛЛИКМАА, Вирге РООСЛЕПП, П. ЙЕВЕЭР

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ГАБРИЭЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА АЛКИЛАМИНОВ C₈—C₁₂

A. KUUSK, V. ALLIKMAA, Virge ROOSLEPP, P. JOEVEER. MODIFITSEERITUD GABRIELI
 MEETOD ALKÜOLAMIINIDE C₈—C₁₂ SÜNTEESIKS

A. KUUSK, V. ALLIKMAA, Virge ROOSLEPP, P. JOEVEER. THE MODIFIED GABRIEL METHOD
 FOR PREPARING ALKYLAMINES C₈—C₁₂

Синтез Габриэля известен как удобный метод получения индивидуальных *n*-алкиламинов [1]:



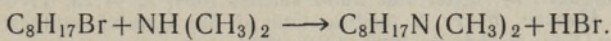
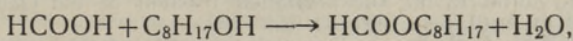
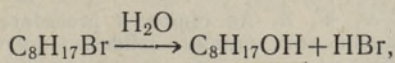
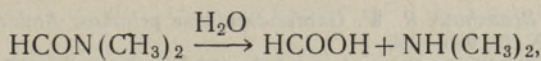
Реакцию 1 получения *N*-алкилфталимидов [2–4] проводят взаимодействием алкилгалогенидов с фталимидом калия (молярное соотношение — 1 : 1,1) при нагревании в безводном *N,N*-диметилформамиде. Затем реакционную смесь разбавляют хлороформом, и избыток фталимида калия, *N,N*-диметилформамид и галогенид калия вымывают водой. Остаток высушивают и концентрируют путем отгонки хлороформа, концентрат перемешивают в водно-ледяной смеси и выделяют *N*-алкилфталимид фильтрацией. Продукт перекристаллизовывают из водного этанола. Выходы, по нашим контрольным опытам для *N*-алкилфталимидов с алкильной цепью C₈—C₁₂, составляют 55—75%.

Нами применена упрощенная методика, позволяющая регенерировать безводный *N,N*-диметилформамид и увеличивать выходы *N*-алкилфталимидов до 80—90%. Реакцию проводили при 100—140°C в течение 0,5—2 ч.

Пример синтеза *N*-*n*-октилфталимида. 203,8 г (1,1 моля) фталимида калия, 193,1 г (1 моль) октилбромид, 1 л безводного *N,N*-диметилформамида нагревали, интенсивно перемешивая, при 110° в течение 2 ч. Образовавшийся в ходе реакции бромид калия отделяли фильтрованием при 50—70°, а растворитель — *N,N*-диметилформамид — отгоняли под вакуумом. Прибавляли 1 л петролейного эфира (т. кип. 40—70°) и кипятили с обратным холодильником в течение часа. После отделения при 40—50° фталимида калия и остатка бромид калия выкристаллизовывали

вался из холодного петролейного эфира *N*-октилфталимид, который выделяли фильтрацией и перекристаллизовывали из петролейного эфира и этанола. Получили 211 г (79,1%) *N*-*n*-октилфталимида. Вычислено, %: С 74,10; Н 8,16; N 5,40. Найдено, %: С 73,98; Н 8,18; N 5,51. Т. пл. 47,0°. По данным [5] — 48—49°.

Методом ГЖХ установлено, что одновременно с основной реакцией 1 протекает ряд побочных. Главным побочным продуктом является *n*-октанол. Идентифицированы также диметиламин, *n*-октилформиат и *N,N*-диметилтоксиламин (подчеркнуты в схемах). Предполагается протекание следующих побочных реакций:



Следует отметить, что в температурном интервале 100—140° количество побочных продуктов изменяется незначительно.

Гидразинолиз 2 *N*-алкилфталимидов по Ингу и Манске [1, 2, 6, 7] (см. схемы реакции) проводят кипячением имидов с эквимолярным количеством гидразингидрата в метиловом или этиловом спирте. После отфильтровывания осадка растворитель удаляют под вакуумом и остаток растворяют в воде с последующим подкислением соляной кислотой. Осадок фталгидразида отделяют фильтрацией, фильтрат обрабатывают щелочью и алкиламины выделяют экстракцией эфиром. Эфир удаляют дистилляцией, и амины очищают перекристаллизацией или ректификацией.

В случае гидразинолиза длинноцепочечных *N*-алкилфталимидов возникают определенные трудности с выделением солей алкиламинов, обусловленные наличием у них эмульгирующих, суспензирующих и пенообразующих свойств. В результате этого нарушаются процессы разделения и много теряется целевых продуктов. Нами разработана методика синтеза, позволяющая получать *n*-алкиламины по реакции 2 без существенных потерь. Выходы после дистилляции составляют 80—90%.

Пример синтеза *n*-додециламина. 315,5 г (1 моль) *N*-*n*-додецилфталимида, 51,3 г (1 моль) 97,5%-ного гидразингидрата, 2 л изопропанола медленно нагревали, перемешивая, в 5-литровой колбе с обратным холодильником до 81°. К образовавшейся при этой температуре суспензии добавляли 0,5 л дистиллированной воды, и отделяли под вакуумом азеотроп изопропанола с водой. Прибавляли 365 г 10%-ной соляной кислоты, 1 л воды и нагревали, перемешивая, при 90° в течение часа. Затем медленно добавляли 0,7 л 6 *n*. гидроокиси натрия. Суспензия разрушалась при нагревании от 90 до 100°. Амин отделяли в делительной воронке и перегоняли. Получили 159 г (85,8%) *n*-додециламина. Т. кип. 109,5°/4,4 мм рт. ст. Т. пл. 29—29,4°. По данным [8] — т. кип. 106,3°/4 мм рт. ст. и т. пл. 27,9—29,0°. Вычислено, %: С 77,61; Н 14,68; N 7,56. Найдено, %: С 77,90; Н 14,57; N 7,49.

n-Октил- и *n*-дециламины получали аналогично. Выходы 80,6 и 84,4%, т. кип. 61,3°/10,5 и 93,9°/10 мм рт. ст., т. пл. 0,3—0,5 и 16—17° соответственно. По данным [8] — т. кип. 58,9°/8 и 91,2°/8 мм рт. ст., т. пл. 0,04 и 16,1° соответственно.

При этом расход растворителя (изопропанола) составлял 2 л на 1 моль N-алкилфталимида. Брали 2—6 н. щелочи из расчета 2—4 моля на 1 моль N-алкилфталимида. В качестве кислоты служила концентрированная соляная из расчета 100 г на 1 моль N-алкилфталимида.

Описанные методики пригодны, очевидно, и для синтеза других N-алкилфталимидов.

Авторы признательны за помощь в работе Р. Соосалу и Д. Ройзу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibson, M. S., Bradshaw, R. W. Gabriel-Synthese primärer Amine. — *Angew. Chem.*, 1968, 80, N 23, 986—996.
2. Wood, G. W. The preparation of *n*-octadecylamine hydrochloride. — *J. Chem. Soc.*, 1953, Oct., 3327.
3. Sheehan, J. C., Bolhofer, W. A. An improved procedure for the condensation of potassium phthalimide with organic halides. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, N 6, 2786—2788.
4. Billman, J. H., Cash, R. V. The alkylation reaction of the Gabriel synthesis. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1952, 62, 158—159.
5. Bellack, E., DeWitt, J. B. Preparation and properties of thioronium compounds and cyclic imides. — *Agric. and Food Chem.*, 1954, 2, N 23, 1176—1179.
6. Ing, H. R., Manske, H. F. A modification of the Gabriel synthesis of amines. — *J. Chem. Soc. (London)*, 1926, 2348—2351.
7. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Ч. 1. М., 1973.
8. Ээк М. Х., Кууск А. Э. Физические константы алифатических аминов. Таллин, 1983.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/XI 1985

УДК 662.67

Влияние разных факторов на низкотемпературное ожигение органического вещества горючего сланца-кукерсита. *Нанна Л., Клесмент И., Винк Н.* — Изв. АН ЭстССР. Химия, 1986, т. 35, № 2, с. 83—91 (рез. эст., англ.)

Исследовано влияние давления и каталитических добавок (молибдата аммония и хлористого цинка) на низкотемпературное ожигение. Все опыты проводили в 2-литровом автоклаве: в среде бензола при 290 °С в течение 3 ч, а в среде тетрагидрофурана при 250° в течение 100 ч и при 300° в течение 24 ч. Образовавшиеся жидкие продукты содержали 30—50% асфальтенов и имели относительно высокий молекулярный вес. С повышением давления выход жидких продуктов увеличивался на 6%, а с добавкой катализаторов — еще на 2—4%. Электронно-микроскопические снимки показывают, что глобулы исходного концентрата сланца разрушаются в процессе ожигения полностью, что указывает на гомогенное строение концентрата кукерсита. Рис. 3. Табл. 6. Библ. 9 назв.

УДК 665.775; 543.42; 543.862

Нефтебитуминозные пески месторождения Мунайлы-Мола Казахской ССР. 1. Исследование состава битума. *Квириях С., Клесмент И.* — Изв. АН ЭстССР. Химия, 1986, т. 35, № 2, с. 92—101 (рез. эст., англ.)

Проведено разделение битума на химические группы методами тонкослойной хроматографии и сухой колонки. На основе данных элементного состава, молекулярной массы, ИК- и ¹H-ЯМР-спектрокопии, а также расчетов структурных параметров установлено, что в насыщенных фракциях битума преобладают 4—5-кольчатые конденсированные *изо*-структурные циклоалканы типа тритерпанов и стеранов. Аналогичная структура сохраняется в ароматических и малополярных фракциях, в ИК-спектрах которых тройное поглощение 750—815—870 см⁻¹ характеризует разные попарно-смежные замещения ароматического кольца, что соответствует конденсации ароматического кольца с другими циклами и указывает на наличие конденсированного нафтено-ароматического ядра ангулярного строения. Рис. 5. Табл. 5. Библ. 42 назв.