

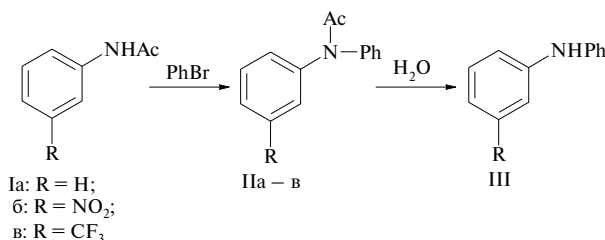
© Коллектив авторов, 2004

Л. П. Никитенкова, В. Ф. Шнер, В. М. Хохлова, Б. В. Салов

## МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАРИЛАМИНОВ ПО УЛЬМАНУ

Федеральное государственное унитарное предприятие  
"Государственно-научный центр "Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей" (ФГУП "ГНЦ "НИОПИК"), Москва

Конденсация ациланилидов (I) с бромбензолом по Ульману [1, 2] с последующим гидролизом соединений (II) является общим способом получения замещенных диариламинов (III) — ключевых полупродуктов в синтезе медицинских препаратов фенотиазинового ряда. Конденсацию, катализируемую находящимися в растворе ионами одновалентной меди [3, 4], обычно проводят путем длительного кипячения в избытке бромбензола, выходы продуктов не всегда удовлетворительные. В аналогичной реакции отмечено [5] ускорение процесса в ~ 3 раза в присутствии 18-краун-6, повышающего концентрацию  $\text{Cu}^+$  в органической фазе.



Целью настоящей работы явился поиск простых и доступных реагентов для повышения растворимости ионов меди в малополярной апротонной фазе (бромбензол) и, тем самым, ускорения реакции фенилирования ацетанилидов (I) по Ульману.

В качестве солюбилизаторов изучены стеариновая и олеиновая кислоты, образующие липофильные медные соли, а также олигополиэтиленгликоли ПЭГ-115 и Твин-80, выступающие в качестве ациклических аналогов краун-эфиров [6]. Солюбилизаторы вводили в количестве 1,5 % мольных (ПЭГ-115 – 3 % весовых).

За ходом процесса наблюдали по конверсии исходного анилида (I), которую определяли хроматографи-

чески; превращение считали законченным при достижении конверсии  $\geq 99\%$ .

### Экспериментальная часть

Пробы реакционных масс фенилирования соединений (Iа) и (Iв) анализировали методом ГЖХ на приборе "Цвет 100" с плазменно-ионизационным детектором, стеклянная колонка длиной 2 м, неподвижная фаза — 10 % СКТФТ-50Х на хроматроне N-AN-NMDS (0,16 – 0,2 мм), газ — носитель — азот, температура испарителя 240 – 250 °С, температура колонки 120 °С → 180 °С, скорость подъема температуры 8 °С/мин. Расчет проводили по методу внутренней нормализации. Пробы реакционных масс фенилирования соединения (Iб) изучали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 при элюировании смесью ацетон – бензол – гексан (1:2,5:3 по объему), интенсивность пятна соединения (Iб) оценивали полуколичественно по шкале свидетелей, приготовленных из этого соединения.

### Общая методика фенилирования ацетанилидов (Iа – в)

Смесь 42,4 г (0,27 моль) бромбензола и 22,0 г (0,195 моль) 94 %-ной соды обезвоживали при перемешивании и кипячении с насадкой "флорентийский сосуд", охлаждали до 60 °С, прибавляли 20,25 г (0,15 моль) ацетанилида (Iа) 0,855 г (1,5 ммоль) меди йодистой и катализатор фазового перехода. Кипятили при перемешивании с непрерывной отгонкой воды, температура массы постепенно повышалась до 200 – 210 °С. Периодически отбирали пробы для хроматографического анализа. По завершении реакции охлаждали до 120 °С, фильтровали, фильтрат также анализировали хроматографически.

### Результаты и их обсуждение

Результаты опытов представлены в таблице.

Как видно из таблицы, все изученные катализаторы фазового переноса заметно ускоряли процесс — время конверсии ацетанилидов (I) сокращалось в 1,5 – 2 и более раза. Хотя ускоряющий эффект 18-краун-6 [5] несколько превосходит эффект изученных в настоя-

Время полной конверсии ацетанилидов (Iа – в)

Солюбилизатор	Исходный ацетанилид (I), время полной конверсии, ч		
	Iа	Iб	Iв
Отсутствует	33	31	30
Олеат натрия	15	18	12
Стеарат натрия	18	20	21
Твин-80	17	18	18
ПЭГ-115	20	21	21

шей работе солубилизаторов, мы считаем, что последние в силу своей доступности представляют практический интерес при арилировании ацетанилидов (I) по Ульману.

При разработке препаративного метода получения конкретного диариламина (III) выбор катализатора фазового переноса из числа изученных в настоящей работе и аналогичных им определяется свойствами целевого продукта (III) и условиями проведения стадии гидролиза ацильного производного (II).

Можно полагать, что предлагаемый способ переноса ионов  $\text{Cu}^+$  в органическую фазу окажется полезным

для ускорения и других превращений, объединяемых общим понятием реакции арилирования по Ульману.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Ullmann, *Ber.*, **36**, 2382 – 2385 (1903).
2. R. G. R. Bacon and H. A. O. Hill, *Quart. Rev.*, **19**, 95 – 125 (1965).
3. P. E. Weston and A. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 859 – 866 (1928).
4. J. A. Paine, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1496 – 1508 (1987).
5. S. Gauthier and J. M. J. Erchet, *Synthesis*, № 4, 383 – 385 (1987).
6. Т. Е. Крон, Е. Н. Цветков, *Усп. химии*, **59**, 483 – 508 (1990).

Поступила 20.11.03