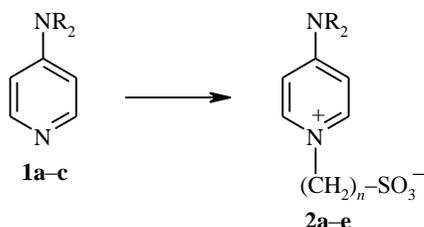


ПИРИДИЛСУЛЬФОБЕТАИНЫ КАК МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ДИХЛОРКАРБЕНА

Ключевые слова: дихлоркарбен, пиридилсульфобетаины, межфазный катализ.

Сведения о применении сульфобетаинов в межфазном катализе немногочисленны. Установлено [1, 2], что присутствие цвиттер-ионной соли $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ в реакции хлорметилирования аценафтена увеличивает выход 5-хлорметилаценафтена до 79%, т. е. более чем в два раза. Согласно патенту [3], карбокси- или сульфобетаины применяются при синтезе простых глицидиловых эфиров. Эти данные побудили нас синтезировать некоторые пиридилсульфобетаины с целью исследования возможности применения их в качестве катализаторов межфазного переноса.

Пиридилсульфобетаины **2a–e** синтезированы путем кватернизации 4-амино-, 4-диметиламино- и 4-морфолинопиридинов **1a–c** с эквимолярным количеством бромэтансульфоната натрия или 1,3-пропансультона в ДМФА, причем было показано (данные спектров ЯМР 1H), что кватернизация идет только по пиридиновому азоту:



1a, 2a, 2c R = H; **1b, 2b, 2d** CH₃; **1c, 2e** NR₂ = 4-морфолил;
2a, 2b n = 2; **2c–e** n = 3

Пиридилсульфобетаины **2a–e** были испытаны в качестве катализаторов межфазного переноса в реакциях с участием дихлоркарбена, генерируемого по методу Макоши [4, 5] – дегидратации бензамида и N-формилирования дифениламина (реакции (1) и (2) соответственно):



Реакция (1): 0.05 моль бензамида, 35 мл $CHCl_3$, 0.2 моль (12 мл) 40% NaOH, 5 мол. % катализатора, 50 °С, 3 ч; реакция (2): 0.05 моль дифениламина, 44 мл $CHCl_3$, 0.2 моль (10 мл) 45% NaOH, 5 мол. % катализатора, 55 °С, 5–6 ч.

Дегидратация бензамида до бензонитрила при 50 °С в отсутствие катализатора протекает с 7% выходом, в присутствии же катализаторов **2a–e** выход бензонитрила за 3 ч соответственно 15, 38, 16, 44 и 38% (ГХ–МС контроль). Применение катализатора **2d** ускоряет течение реакции (1) в 6 раз; при 30 °С в присутствии **2d** выход бензонитрила за 6 ч составил 36% (без катализатора – лишь следы). В реакции (2), включающей дополнительную стадию дегидратации образовавшегося N-дихлорметилпроизводного, эти соединения проявляют незначительный каталитический эффект. Выход дифенилформамида при использовании **2b, 2d** и **2e** соответственно 4, 7 и 5% (без катализатора – около 1%).

Синтезированные нами катализаторы наряду с другими четвертичными соединениями пиридинового ряда испытываются и в других реакциях межфазного катализа.

2-(4-Амино-1-пиридиний)-1-этансульфонат (2a). Выход 62%. Т. пл. >331 °С (разл.). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1050, 1190 (SO_2); 1660 ($C=N^+$). Спектр ЯМР 1H (80 МГц, D_2O), δ , м. д.: 3.42 (2H, т, $-CH_2SO_3$); 4.55 (2H, т, $-CH_2N^+$); 6.85 (2H, д, 3-РуН); 8.04 (2H, д, 2-РуН). Найдено, %: С 48.95; Н 6.76; N 11.32. $C_7H_{12}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 49.16; Н 6.60; N 11.46.

2-(4-Диметиламино-1-пиридиний)-1-этансульфонат (2b). Выход 72%. Т. пл. >335 °С (разл.). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1050, 1201 (SO_2); 1653 ($C=N^+$). Спектр ЯМР 1H (D_2O), δ , м. д.: 3.14 (6H, с, $(CH_3)_2N$); 3.36 (2H, т, $-CH_2SO_3$); 4.47 (2H, т, $-CH_2N^+$); 6.82 (2H, д, 3-РуН); 7.98 (2H, д, 2-РуН). Найдено, %: С 46.71; Н 6.25; N 12.23. $C_9H_{14}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 46.94; Н 6.13; N 12.16.

3-(4-Амино-1-пиридиний)-1-пропансульфонат (2c). Выход 94%. Т. пл. 284–286 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1032, 1188

(SO₂); 1669 (C=N⁺). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 2.22 (2H, м, -CH₂-); 2.87 (2H, т, -CH₂SO₃); 4.22 (2H, т, -CH₂N⁺); 6.79 (2H, д, 3-РyН); 7.95 (2H, д, 2-РyН). Найдено, %: С 44.21; Н 5.71; N 12.83. C₈H₁₂N₂O₃S. Вычислено, %: С 44.43; Н 5.59; N 12.95.

3-(4-Диметиламино-1-пиридиний)-1-пропансульфонат (2d). Выход 92%. Т. пл. 226–228 °С. ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1034, 1209 (SO₂); 1655 (C=N⁺). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 2.19 (2H, д, д, -CH₂-); 2.83 (2H, т, -CH₂SO₃); 3.11 (6H, с, (CH₃)₂N); 4.19 (2H, т, -CH₂N⁺); 6.80 (2H, д, 3-РyН); 7.93 (2H, д, 2-РyН). Найдено, %: С 48.95; Н 6.76; N 11.32. C₁₀H₁₆N₂O₃S. Вычислено, %: С 49.16; Н 6.60; N 11.46.

3-(4-Морфолино-1-пиридиний)-1-пропансульфонат (2e). Выход 84%. Т. пл. >305 °С (разл.). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1045, 1193 (SO₂); 1652 (C=N⁺). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 2.23 (2H, д, д, -CH₂-); 2.86 (2H, т, -CH₂SO₃); 3.67 (4H, т, CH₂NCH₂); 3.76 (4H, т, CH₂OCH₂); 4.25 (2H, т, -CH₂N⁺); 7.00 (2H, д, 3-РyН); 8.04 (2H, д, 2-РyН). Найдено, %: С 50.22; Н 6.45; N 9.70. C₁₂H₁₈N₂O₄S. Вычислено, %: С 50.33; Н 6.33; N 9.78.

Авторы выражают признательность доктору Р. Рекертасу за техническое содействие при осуществлении ГХ-МС анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. М. Качурин, А. П. Зарайский, З. А. Охрименко, Н. М. Матвиенко, Н. А. Зарайская, Л. И. Величко, *Укр. хим. журн.*, **52**, 886 (1992).
2. О. М. Качурин, З. А. Охрименко, Н. М. Матвиенко, Л. И. Величко, А. П. Зарайский, Н. А. Зарайская, А. с. СССР 1768573; *Б. И.*, **38**, 7 (1992).
3. Н. Такаиси, К. Урата, Й. Инамото, Яп. заявка 56-115782; *РЖХим*, 22Н35 (1982).
4. М. Makosza, М. Wawrzyniewicz, *Tetrah. Lett.*, 4659 (1969).
5. Э. Демлов, З. Демлов, *Межфазный катализ*, Мир, Москва, 1987, 322, 324.

**Г.-К. Купятис, Г. Шадуйкис, О. Нивинскене,
О. Эйхер-Лорка**

*Институт химии,
Вильнюс LT-2600, Литва
e-mail: lorka@takas.lt*

Поступило в редакцию 28.02.2001