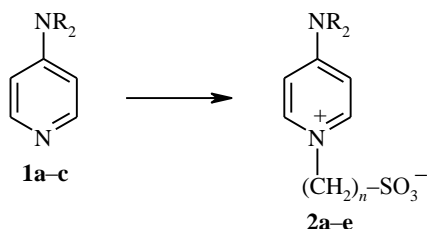


## ПИРИДИЛСУЛЬФОБЕТАИНЫ КАК МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ДИХЛОРКАРБЕНА

**Ключевые слова:** дихлоркарбен, пиридилсульфобетаины, межфазный катализ.

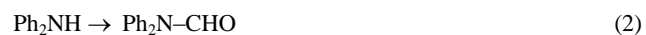
Сведения о применении сульфобетаинов в межфазном катализе немногочисленны. Установлено [1, 2], что присутствие цвиттер-ионной соли  $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$  в реакции хлорметилирования аценафтена увеличивает выход 5-хлорметилаценафтена до 79%, т. е. более чем в два раза. Согласно патенту [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-пропансульфоната в ДМФА, причем было показано (данные спектров ЯМР  $^1H$ ), что кватернизация идет только по пиридиновому азоту:



**1a, 2a, 2c** R = H; **1b, 2b, 2d** CH<sub>3</sub>; **1c, 2e** NR<sub>2</sub> = 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),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1050, 1190 ( $SO_2$ ); 1660 ( $C=N^{+}$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (80 МГц,  $D_2O$ ),  $\delta$ , 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),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1050, 1201 ( $SO_2$ ); 1653 ( $C=N^{+}$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ ),  $\delta$ , 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),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1032, 1188

(SO<sub>2</sub>); 1669 (C=N<sup>+</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O), δ, м. д.: 2.22 (2H, м, -CH<sub>2</sub>-); 2.87 (2H, т, -CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>); 4.22 (2H, т, -CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 6.79 (2H, д, 3-РyН); 7.95 (2H, д, 2-РyН). Найдено, %: С 44.21; Н 5.71; N 12.83. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. 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<sup>-1</sup>: 1034, 1209 (SO<sub>2</sub>); 1655 (C=N<sup>+</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O), δ, м. д.: 2.19 (2H, д, д, -CH<sub>2</sub>-); 2.83 (2H, т, -CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>); 3.11 (6H, с, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 4.19 (2H, т, -CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 6.80 (2H, д, 3-РyН); 7.93 (2H, д, 2-РyН). Найдено, %: С 48.95; Н 6.76; N 11.32. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. 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<sup>-1</sup>: 1045, 1193 (SO<sub>2</sub>); 1652 (C=N<sup>+</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O), δ, м. д.: 2.23 (2H, д, д, -CH<sub>2</sub>-); 2.86 (2H, т, -CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>); 3.67 (4H, т, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 3.76 (4H, т, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 4.25 (2H, т, -CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 7.00 (2H, д, 3-РyН); 8.04 (2H, д, 2-РyН). Найдено, %: С 50.22; Н 6.45; N 9.70. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. 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](mailto:lorka@takas.lt)*

*Поступило в редакцию 28.02.2001*