

УДК 547-304.1

## Синтез 4-нитрозо- и 4-аминопроизводных N-алкил-3-метиланилинов

**А.С. Косицына, Н.А. Гаврилова,  
Е.С. Семиченко\*, Г.А. Субоч**  
*Сибирский государственный  
технологический университет,  
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 82<sup>1</sup>*

Received 3.06.2011, received in revised form 10.06.2011, accepted 17.06.2011

---

*Впервые синтезированы замещённые N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилины циклоконденсацией ацетона и первичных аминов с продуктом нитрозирования 4,4-диметоксибутан-2-она в кислой среде. При восстановлении N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов гидразин-гидратом в присутствии катализатора (Pd/C) образуются соответствующие N-алкил-3-метил-1,4-фенилендиамины.*

*Ключевые слова: N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилины; 4,4-диметоксибутан-2-он; N-алкил-3-метил-1,4-фенилендиамин; циклоконденсация; нитрозирование; восстановление.*

---

4-Нитрозоанилины применяют в качестве стабилизаторов резиновых смесей [1-5], а также полупродуктов в синтезе *para*-фенилендиаминов, используемых для получения широкого диапазона азокрасителей [6]. Однако известно небольшое число N,3-диалкил-4-нитрозоанилинов из-за препаративных ограничений методов синтеза 4-нитрозоанилинов [7, 8]. Например, при синтезе N-алкил-4-нитрозоанилинов по методу Фишера-Хеппа объёмные N-алкил- и 3-алкилзаместители в исходных N-нитрозоанилинах препятствуют перегруппировке [7].

Целью нашей работы является создание удобного метода синтеза N,3-диалкил-4-нитрозоанилинов и исследование возможности получения из них 1,4-фенилендиаминов.

### Результаты и обсуждения

Синтез N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов (**4a**, **б**) осуществлен циклоконденсацией 2-гидроксимино-3-оксобутанала (**3**) с ацетоном и первичными аминами (рис. 1). Поскольку кетоальдегид (**3**) неустойчив, он синтезирован нитрозированием 3-оксобутанала непосредственно

---

\* Corresponding author E-mail address: imidazol5@yandex.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

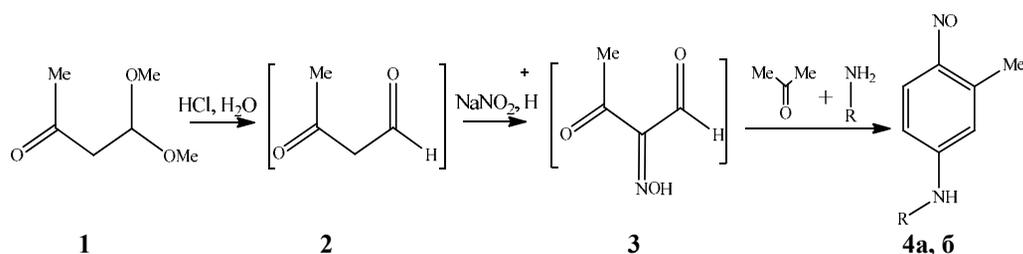


Рис. 1. Общая схема синтеза N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов (**4a** R = *i*-Pr; **4b** R = Cy)

перед синтезом. 3-Оксобутаналь, в свою очередь, получили из диметилацеталя 3-оксобутаналю гидролизом в присутствии соляной кислоты [9].

Строение впервые полученных 4-нитрозоанилинов (**4a**, **б**) подтверждено данными электронной ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии.

В электронном спектре спиртового раствора соединения **4a**, **б** пик поглощения в области 680-710 нм соответствует  $n,\pi^*$ -переходу ароматической NO-группы. В коротковолновой области имеется пик поглощения при 410-420 нм, соответствующий  $\pi, \pi^*$ -переходу 4-нитрозоанилинов.

В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрах соединений **4a**, **б** присутствует синглетный сигнал трёх протонов метильного заместителя 3,11 м.д. (**4a**) и 3,12 м.д. (**4б**) соответственно, уширенный сигнал протона вторичной аминогруппы 4,86 – 4,97 м.д., мультиплетный сигнал протона метиновой СН-группы N-алкильного заместителя в области 3,48-3,85 м.д. Протоны ароматических ядер в обоих соединениях дают мультиплетные сигналы в области 6,26-6,70 м.д.

При восстановлении синтезированных 4-нитрозоанилинов (**4a**, **б**) гидразин-гидратом в присутствии катализатора (Pd/C) образуются соответствующие 1,4-фенилендиамины (**5a**, **б**) (рис. 2).

Состав и строение 1,4-фенилендиаминов **5a**, **б** подтверждают данные микроанализа и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ -соединений **5a**, **б** присутствует синглетный сигнал трёх протонов метильного заместителя при 2,16 м.д., мультиплетный сигнал протона СН-группы алкильного заместителя при 3,54 (**5a**) и 3,16 м.д. (**5б**). Протоны первичной и вторичной аминогрупп дают

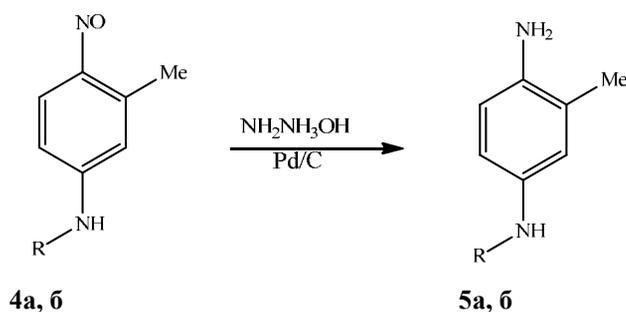


Рис. 2. Общая схема синтеза N-алкил-3-метил-4-фенилендиаминов (**5a** R = *i*-Pr; **5б** R = Cy)

уширенный сигнал в области 3,15 – 3,18 м.д. Мультиплетный сигнал протонов ароматических ядер в обоих соединениях выходит в области 6,42-6,61 м.д.

### Экспериментальная часть

ЯМР-спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (600,13 и 150,9 МГц) соответственно (внутренний стандарт – ТМС) записаны на спектрометре Bruker Avance III 600 в Красноярском региональном центре коллективного пользования СО РАН (КР ЦКП СО РАН).

Электронный спектр записан на спектрофотометре Helios Omega в кварцевых кюветах 1 см при концентрации  $0,3 \times 10^{-4}$  моль/л в области 200-500 нм и концентрации  $1,5 \times 10^{-2}$  моль/л в области 600 – 800 нм в этаноле.

**N-Алкил-3-метил-4-нитрозоанилины (4а, б).** 4,4-Диметоксибутан-2-он (1,32 г, 10 ммоль) растворили в 1 н растворе соляной кислоты (10 мл) в течение 30 мин перемешивали при 20 °С, охладили до 0 °С и по каплям в течение 30 мин добавили раствор нитрита натрия (0,76 г, 11 ммоль) в 4 мл воды. Из реакционной массы в вакууме водоструйного насоса отдули окислы азота, затем экстрагировали диэтиловым эфиром. Органический слой упарили до 1/2 объема. К остатку прибавили 60 ммоль ацетона и 8,5 ммоль соответствующего амина. По окончании реакции смесь экстрагировали диэтиловым эфиром ( $2 \times 15$  мл). Экстракт промыли 1 %-ным раствором HCl, 1 %-ным раствором NaOH, а затем водой. Эфир упарили, маслянистый остаток промыли гексаном до образования темно-зеленых кристаллов.

**N-Изопропил-3-метил-4-нитрозоанилин (4а).** Выход 0,67 г (38 %), т. пл. 120 °С (этилацетат – диэтиловый эфир). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,31 д (6H,  $\text{CH}_3$   $_{i\text{-Pr}}$  J 6 Гц), 3,12 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,85 м (1H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 4,86 уш. с (1H, NH), 6,26 м (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 6,46 м (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 6,70 уш. с (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 18,3 ( $\text{CH}_3$ ), 22,6 (2  $\text{CH}_3$   $_{i\text{-Pr}}$ ), 44,6 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 110,5 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 111,8 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 154,5 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 163,1 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ). Электронный спектр,  $\lambda$ , нм ( $\epsilon$ ): 669 (60), 421 (30333). Найдено: C 67,95, H 8,84, N 15,04.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено: C 67,39, H 7,92, N 15,04.

**N-Циклогексил-3-метил-4-нитрозоанилин (4б).** Выход 0,76 г (35 %). Аналитически чистый образец получили очисткой на хроматографической колонке с силикагелем Silicagel L 100/400 с подвижной фазой этилацетат – гексан 1:5. Т. пл. 107 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,27-2,10 м (11H,  $\text{CH}_2$   $_{\text{Cy}}$ ), 3,10 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,48 м (1H,  $\text{CH}_{\text{Cy}}$ ), 4,97 уш. с (1H, NH), 6,27 м (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 6,46 м (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 6,7 уш. с (1H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 18,1 ( $\text{CH}_3$ ), 24,7 ( $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 25,5 ( $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 29,7 ( $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 33,0 ( $\text{C}_{\text{Cy}}$ ), 51,6 ( $\text{CH}_{\text{Cy}}$ ), 154,5 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 163,0 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ). Электронный спектр,  $\lambda$ , нм ( $\epsilon$ ): 669 (68), 421 (26366). Найдено: C 71,59, H 8,52, N 12,79.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено: C 71,53, H 8,31, N 12,83.

**N-Алкил-3-метил-1,4-фенилендиамины (5а, б).** К раствору 10 ммоль N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилина (4а, б) в диэтиловом эфире добавили 0,05 г Pd/C (5 %), затем при перемешивании прибавили 30 ммоль 95 %-ного  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Контроль за ходом реакции и чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент толуол). По окончании реакции катализатор отфильтровали, фильтрат упарили, твердый остаток промыли гексаном.

**N-Изопропил-3-метил-1,4-фенилендиамин (5а).** Выход 1,29 г (79 %), т. пл. 83 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,20 д (6H,  $\text{CH}_3$   $_{i\text{-Pr}}$ ), 2,16 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,15 уш. с (3H, NH,  $\text{NH}_2$ ), 3,54 м (1H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 6,43 м (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 6,47 м (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ), 6,60 м (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 17,7

(CH<sub>3</sub>), 23,1 (2 CH<sub>3</sub><sub>i-Pr</sub>), 45,7 (CH<sub>i-Pr</sub>), 113,4 (C<sub>аром</sub>), 116,6 (C<sub>аром</sub>), 117,4 (C<sub>аром</sub>), 124,2 (C<sub>аром</sub>), 136,2 (C<sub>аром</sub>), 140,0 (C<sub>аром</sub>). Найдено: С 72,98, Н 9,65, N 17,53. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено: С 73,13, Н 9,82, N 17,06.

**N-Циклогексил-3-метил-1,4-фенилендиамин (56).** Выход 1,1 г (54 %), т. пл. 135 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1,09-2,08 м (11H, CH<sub>2</sub><sub>cy</sub>), 2,16 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3,16 м (1H, CH<sub>cy</sub>), 3,18 уш. с (3H, NH, NH<sub>2</sub>), 6,42-6,46 м (2H, CH<sub>аром</sub>), 6,58 м (1H, CH<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 17,7 (CH<sub>3</sub>), 25,1 (C<sub>cy</sub>), 26,0 (C<sub>cy</sub>), 33,7 (C<sub>cy</sub>), 53,2 (CH<sub>cy</sub>), 113,2 (C<sub>аром</sub>), 117,3 (C<sub>аром</sub>), 118,1 (C<sub>аром</sub>), 124,3 (C<sub>аром</sub>), 136,1 (C<sub>аром</sub>), 140,3 (C<sub>аром</sub>). Найдено: С 76,35, Н 9,76, N 14,02. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено: С 76,42, Н 9,87, N 13,71.

### Список литературы

1. Субоч Г.А., Щерба В.П., Ильин И.А., Захаров Н.Д., Шеин В.Д., Гаврикова Т.Я. Влияние структуры С-нитрозоанилинов на их стабилизирующую активность. Высокомолекулярные соединения. 1980, Т. 226, Вып. 9. С. 696-700.

2. Лесик Е.И., Семиченко Е.С., Лесничев А.В., Ворончихин В.Д. Антиоксидантная активность пространственно-затруднённых анилинов // Журнал Сибирского федерального университета, Химия, 2010. Т. 3, № 4. С. 403-407.

3. Nitrosoaniline compounds and their blends as polymerization inhibitors : patent 6899806 US : 203/8; 208/48AA; 252/401; 252/405; 252/407; 585/950 / Abruscato G.J., Benage B., Eisenstein A.J. – № 10/703,592 ; Issued Date 31.05.2005 ; Filed 10.11.2003

4. Способ получения модифицированной резиновой крошки : пат. 2145967 Рос. Федерация : С08J11/04, С08J11/10, С08K5/17, С08K5/18, С08J11/10, С08L17:00 / Прут Э.В.; Новиков Д.Д.; Ерина Н.А.; Кузнецова О.П. – № 98114530/04 заявл.15.07.1998 ; опубл. 27.02.2000.

5. Модифицирующая композиция для асфальтобетонных смесей и способ получения модифицированной асфальтобетонной смеси : пат. 2377262 Рос. Федерация : С1 МПК С08L17/00 С08J11/06 С04В26/26 / Горелик Р.А., Балыбердин В.Н., Слепая Б.М., Лернер М.И. – № 2008129422/04 ; заявл. 24.03.2008 ; опубл. 27.12.2009.

6. Гоготов А.Ф. Азопроизводные лигнина. Синтез, свойства и применение (обзор) // Химия растительного сырья.1999. № 1. С. 39-52.

7. Беляев Е.Ю., Гидаспов Б.В. Ароматические нитрозосоединения. Л.: Химия, 1989. 176 с.

8. Семиченко Е.С., Гомонова А.Л., Гаврилова Н.А., Субоч Г.А. Синтез нитрозо- и аминопроизводных N-ариламиноалкиладамантанов // Журнал органич. химии, 2008. Т. 44. Вып. 5. – С. 659-662.

9. Veronese A.C., Scrimin P., Bergamini P. Vicinal multifunctional compounds. Tautomerism and isomerism in the condensation products of 2-hydroxyimino-3-oxobutanal or 3-hydroxyiminopentane-2,4-dione with benzylamines. J. Chem. Soc., Perkin Trans I. 1982. Vol. 4. P. 1013-1018.

## Synthesis of 4-Nitroso-and 4-Amino Derivatives of N-Alkyl-3-methylaniline

**Anna S. Kositsyna, Natalia A. Gavrilova,  
Elena S. Semichenko and George A. Suboch**  
*Siberian State Technological University  
82 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

---

*N-Alkyl-3-methyl-4-nitrosoanilines were synthesized for the first time from acetone, primary amines and an unstable 2-hydroxyimino-3-oxobutanal. 2-Hydroxyimino-3-oxobutanal formed in the acidic medium by nitrosation of 4,4-dimethoxybutan-2-one. N-alkyl-3-methyl-1,4-phenylenediamines are obtained from N-alkyl-3-methyl-4-nitrosoanilines reduction of hydrazine hydrate in the presence of a catalyst (Pd / C).*

*Keywords: N-alkyl-3-methyl-4-nitrosoanilines; 4,4-dimethoxybutan-2-one; N,3-dimethyl-1,4-phenylenediamine; N<sup>1</sup>-alkyl-3-methylbenzene-1,4-diamine; cyclocondensation; nitrosation; reduction.*

---