

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2-(β-АМИНОПРОПИЛ)-1,4-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЛА

© Ю.М.Ютилов, В.Ф.Малюткина, Л.И.Щербина, К.М.Кириллова

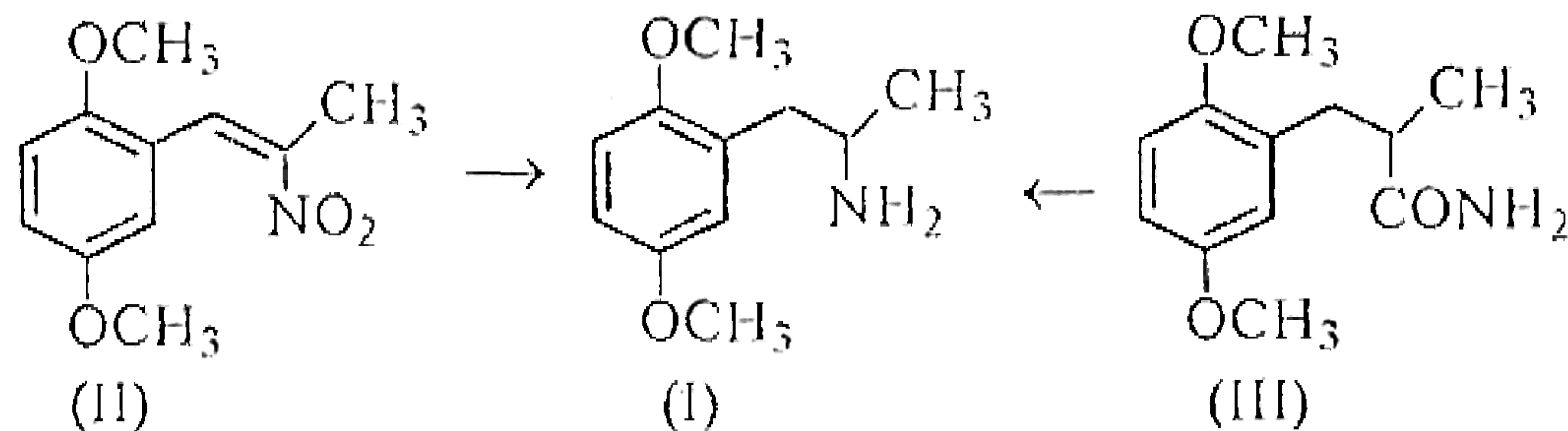
Институт физико-органической химии и углекислоты им.Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступило в Редакцию 5 апреля 1998 г.; после исправления в мае 1999 г.

Предложен новый метод синтеза и разработана оригинальная методика получения 2-(β-аминопропил)-1,4-диметоксибензола – важного промежуточного соединения в производстве голубого проявляющегося красителя для цветного фотомомента типа «Поляронд».

В производстве цветных пленок для фотомомента «Поляронд» применяют голубой проявляющийся краситель, для получения которого используют 2-(β-аминопропил)-1,4-диметоксибензол (I) [1].

Известны два пути синтеза амина (I): восстановлением нитропропилена (II) [2] и Гофмановским расщеплением 2,5-диметоксис-α-метилгидрокоричной кислоты (III) [3, 4]:



ших количеств абсолютного диэтилового эфира, отчего ее промышленная реализация затруднена. К тому же аллюмогидрид лития малодоступен, имеет высокую стоимость и относится к числу опасных в обращении реагентов. Позже был предложен другой вариант данного способа приготовления амина (I) с общим выходом не более 65%, по которому из альдегида и нитроэтана вначале получают нитроспирт, ацилируют его, а затем из образовавшегося сложного эфира элиминируют уксусную кислоту с получением нитросоединения. Последнее восстанавливают до амина (I) водородом под давлением [6].

Второй способ – получение амина (I) расщеплением амида 2,5-диметоксид- α -метилгидрокоричной кислоты (III) гипохлоритом натрия в водном растворе дает выход амина 80% [3, 4]. Основная трудность, связанная с технологическим воплощением этого способа, состоит в относительной сложности синтеза амида (III), причем также из 2,5-диметоксибензальдегида.

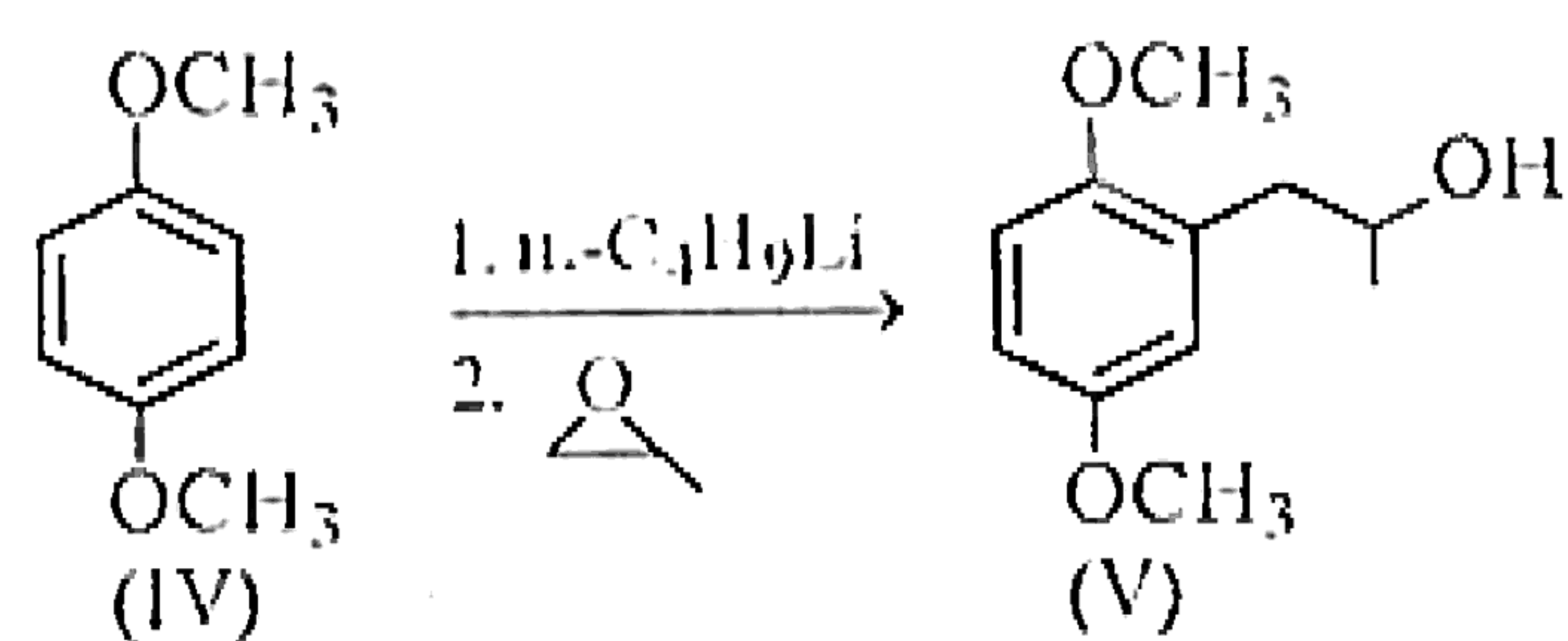
В предпринятой попытке получить амин (I) более простым путем исходили из возможности введения в ядро 1,4-диметоксидбензола (IV) β -оксипропильной группы с последующей заменой гидроксидной на аминную группу. В литературе описан способ получения 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксидбензола (V) конденсацией хлоранигида 2,5-диметоксифенилуксусной кислоты с натриймалоновым эфиром с последующим омылением, декарбонизацией и восстановлением борогидридом натрия [7].

Для получения 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксидбензола (V) отталкивались от аналогии с реакцией этиленоксида и 2,5-диметоксифениллития (VI), по которой 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксидбензол (VII) образуется с выходом 68% [8].

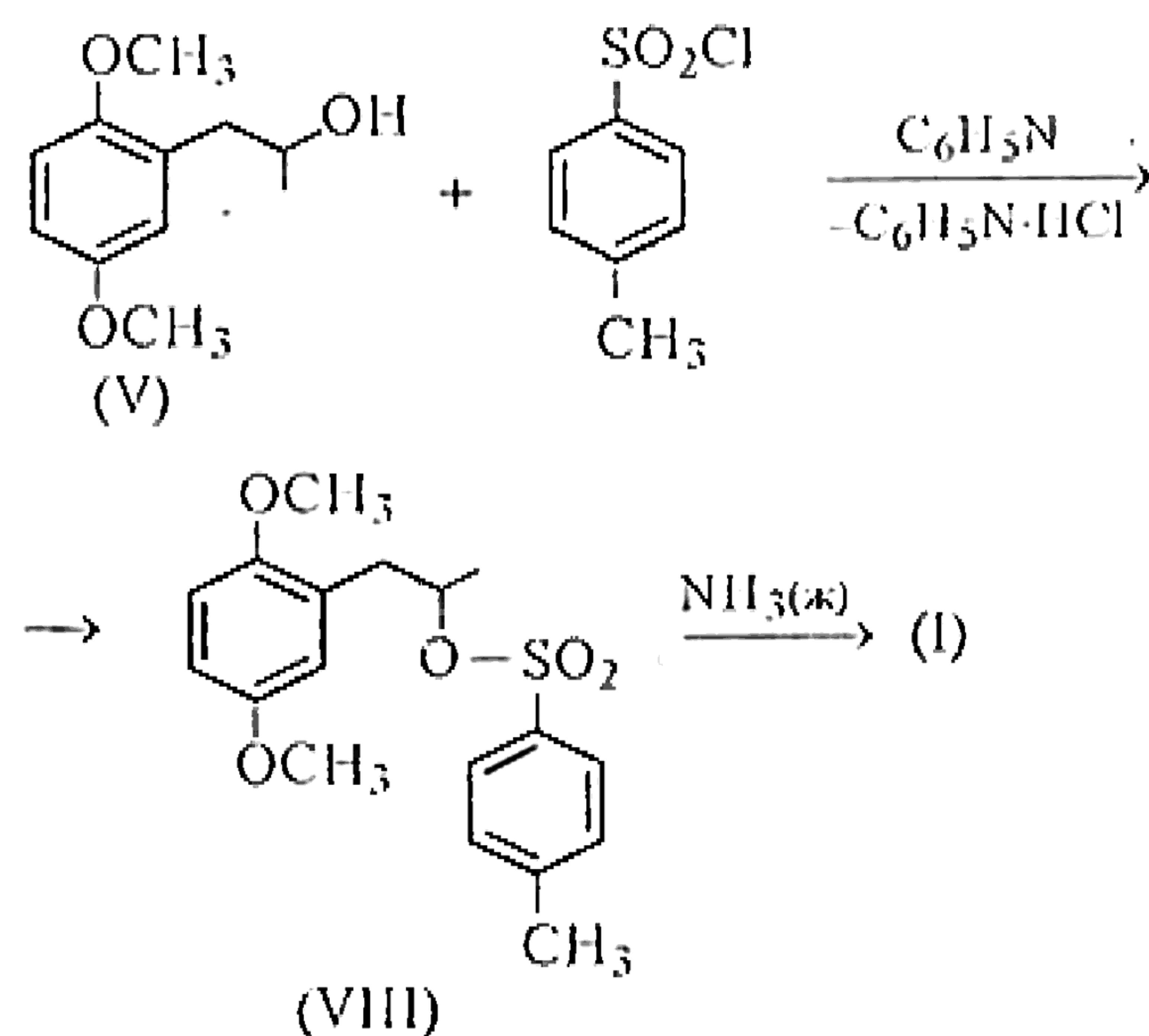
Для того чтобы осуществить синтез 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксидбензола (V) по указанной схеме, необходимо заменить этиленоксид на пропиленоксид. Однако в литературе реакция между диметоксифениллитием (VI) и α -пропиленоксидом не описана. Поскольку этот оксид в отличие от этиленоксида несимметричен, можно предположить возможность двоякого его присоединения к ароматическому ядру с образованием первичного или вторичного спирта. Но такому представлению не соответствуют литературные данные. Известно, что пропиленоксид и оксид стирола присоединяются к фениллитию с образованием только вторичных спиртов [9].

Из этих данных можно заключить, что если присоединение нуклеофила к несимметричным α -оксидам приводит к вторичным спиртам, хотя и оставляет некоторую возможность для возникновения первичных спиртов, то в случае 2,5-диметоксифениллития (VI) и пропиленоксида образование первичного спирта должно быть подавлено еще в большей степени

вследствие пространственного затруднения, создаваемого *o*-метоксильной группой в соединении (VI). Уже в первых опытах из пропиленоксида и 2,5-диметоксифениллития (VI) было получено с высоким выходом соединение, идентичное стандартному образцу вторичного спирта (V), приготовленному декарбонизацией амина (I) действием азотистой кислоты. По данным ГЖХ, в продукте реакции кроме спирта (V) других соединений не содержалось. В ходе отработки методики получения спирта (V) было установлено, что максимальный выход этого соединения, равный 85–87%, может быть получен при избытке бутиллития (33%) и в двойном против необходимого количества пропиленоксида по отношению к 1,4-диметоксидбензолу (IV). Синтез 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксидбензола (V) осуществляли в одну стадию [10]:



Для получения амина (I) воспользовались известной реакцией аммонолиза алкиловых эфиров сульфокислот [11]. Для этого спирт (V) был первоначально превращен в *O*-тозилат взаимодействием с *n*-толуолсульфохлоридом в среде сухого пиридина на холоде. По данным нескольких опытов, выход тозилата (VIII) был стабильным и составлял 95–98%:



В этой реакции пиридин является мягким дегидрохлорирующим средством, и для нормального протекания тозилации его достаточно было бы взять в эквимолярном количестве. Однако практически приходится вводить в реакцию довольно большой избыток пиридина из-за того, что твердый *n*-толуолсульфохлорид плохо растворяется в стехиометрических смесях спирта (V) и пиридина при близких к 0°C температурах. Замена *n*-толуолсульфохлорида на жидкий бензолсульфохлорид позволила обойти это затруднение. Смена трех жидкостей при пони-

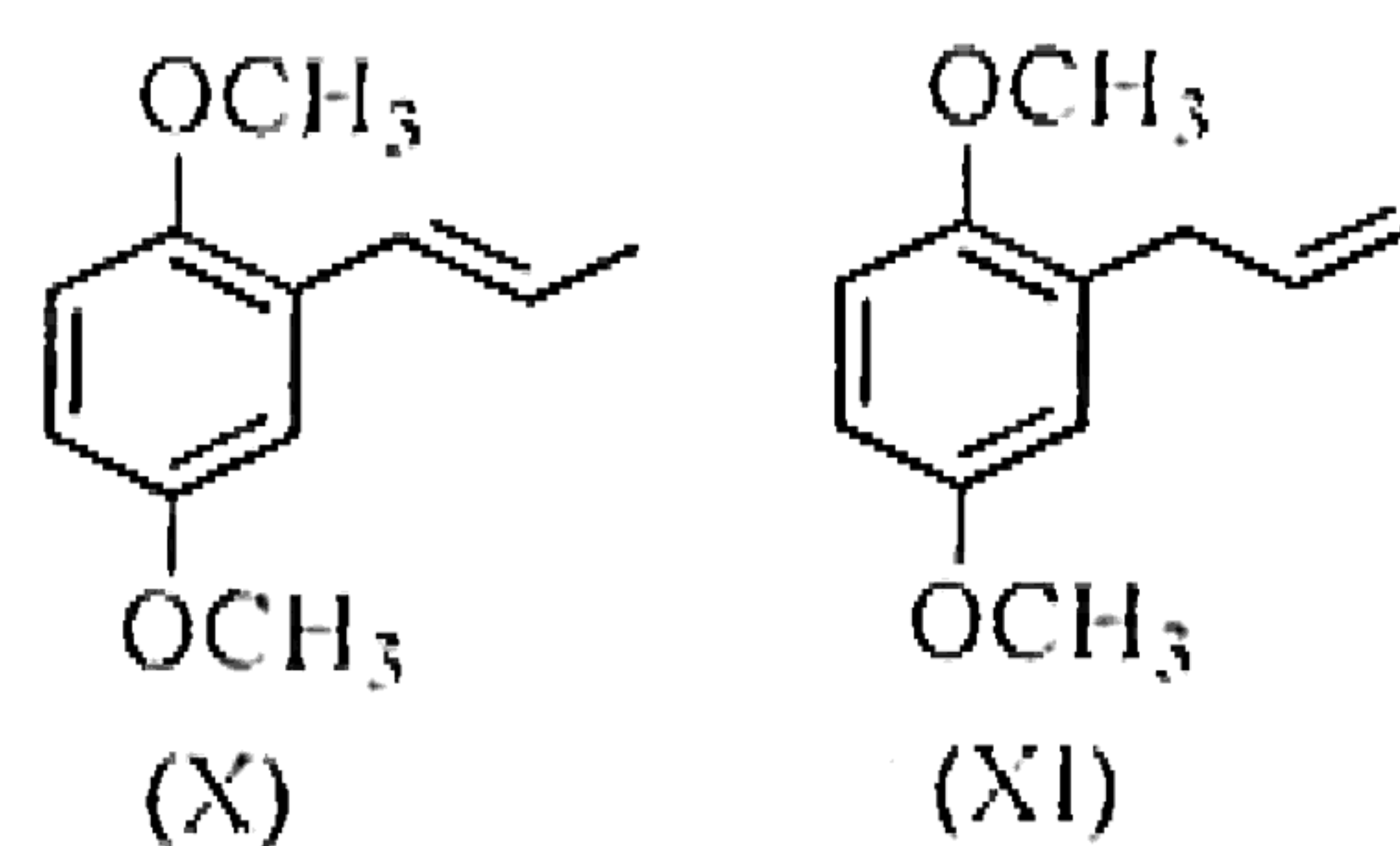
женной температуре протекает легко и быстро. В данном случае пиридин может быть взят в количествах, близких к стехиометрии. При избытке его 20–25% бензолеульфонильное производное спирта (V) образуется с почти количественным выходом. Однако в отличие от тозилата бензолсульфонат (IX) имеет низкую точку плавления и поэтому при выделении осаждается в виде масла, которое кристаллизуется не сразу, лучше при охлаждении.

Отходом данной технологии является маточный раствор – водный раствор пиридина. Для регенерации пиридина маточный раствор упаривали и подщелачивали избытком едкой щелочи.

Сложнее оказалось выполнить аммонолиз тозилата (VIII). При нагревании его с концентрированным водным аммиаком при разных температурах, вплоть до 150°C (в запаянных трубках), происходит гидролитическое расщепление сложноэфирной связи в молекуле тозилата (VIII), и амин не образуется. Отрицательный результат получен с концентрированным спиртовым раствором аммиака, а также с насыщенными на холоде растворами аммиака в бензоле и диоксане или при пропускании струи сухого аммиака в раствор тозилата (VIII) в диоксане (или спирте) при нагревании.

В то же время если реакцию проводить в среде жидкого аммиака, то при 45–55°C протекает гладкий аммонолиз тозилата, в результате чего образуется амин (I) [12]. На его выход сильно влияет количество избыточного аммиака и продолжительность реакции. Максимальный выход амина, равный 90%, был достигнут при нагревании смеси 0.1 моля (35 г) эфира (VIII) в 150 мл аммиака в течение 8 ч. Необходимость в относительно большом избытке аммиака в данной реакции связана, по-видимому, с довольно низкими растворимостью и реакционной способностью тозилата.

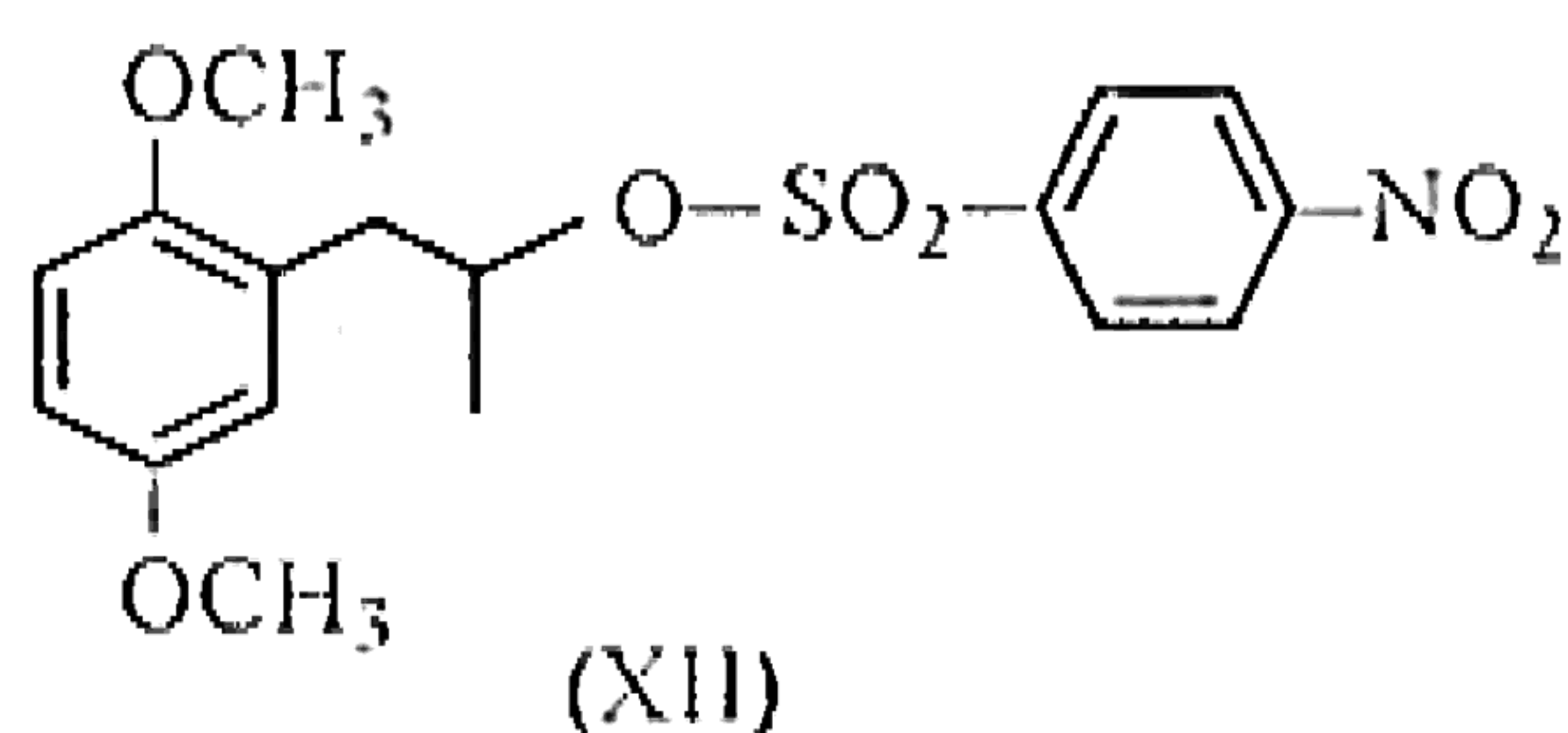
После завершения аммонолиза тозилата и испарения аммиака остается смесь твердой аммониевой соли *n*-толуолеульфокислоты и маслообразного продукта реакции. Для их разделения достаточно прибавить к этой смеси хлористый метилен или другой легкокипящий растворитель (бензол, эфир, хлороформ). После отфильтровывания и промывания осадка растворителем на фильтре остается достаточно чистая аммониевая соль *n*-толуолеульфокислоты. Фильтрат, по данным ГЖХ, содержит кроме растворителя три вещества. Основным компонентом смеси является амин (I) (не менее 90%), что касается двух других примесей (в сумме около 8%), то они, имея меньшее время выхода на хроматограмме, чем амин (I), являются, по-видимому, продуктами отщепления элементов *n*-толуолеульфокислоты от исходного тозилата (VIII) с предполагаемыми структурами.



Эти вещества являются нейтральными соединениями и могут быть легко отделены от амина (I). Для этого фильтрат, т.е. раствор смеси в хлористом метиле, достаточно промыть разбавленной соляной кислотой, при этом амин (I) полностью переходит в водный кислый раствор, из которого выделяется при подщелачивании. Последующая экстракция хлористым метиленом или бензолом, сушка и вакуумная перегонка после отгонки растворителя позволяют получать очень чистые образцы амина. На хроматограмме приготовленного таким путем амина (I) имеется только один узкий симметричный пик.

С целью дальнейшего совершенствования методики получения амина (I) и расширения сырьевой базы был изучен аммонолиз более удобного, чем тозилат (VIII), бензолсульфоната спирта (IX). Реакция его с аммиаком протекает аналогично аммонолизу тозилата, выходы амина не ниже 70%. Однако, как оказалось, побочный продукт реакции – аммониевая соль бензолеульфокислоты значительно труднее отфильтровывается от бензольного раствора амина, чем аммониевая соль *n*-толуолеульфокислоты, и требует больше растворителя для промывания. Для препаративных работ эта деталь имеет немаловажное значение, поэтому при изготовлении больших количеств амина (I) предпочтительнее неходить из тозилата (VIII).

Была предпринята попытка получить более активный в реакции с аммиаком сложный эфир спирта (V). Для этого ацилирование 2-(β-оксипропил)-1,4-диметоксибензола (V) в среде пиридина осуществляли *n*-нитробензолсульфохлоридом, которому отвечает более сильная кислота, чем *n*-толуолеульфокислота. Однако 2-β-(*n*-нитробензолсульфоксипропил)-1,4-диметоксибензол (XII), выделенный с выходом 87%, никаких преимуществ по сравнению с тозилатом (VIII) не обнаружил. Аммонолиз соединения (XII) был осуществлен в большом избытке жидкого аммиака при 50°C с выходом амина (I) не выше 65%:



Отличительная особенность предложенного трехстадийного синтеза амина (I) – высокая воспроизводимость и очень мягкие условия осуществления всех превращений. Общий выход амина (I) в расчете на

ри колбы давали подняться самопроизвольно до комнатной и прибавляли в одну порцию раствор 10.35 г (0.075 моля) 1,4-диметоксibenзола [13] в 40 мл абсолютного эфира. Смесь перемешивали еще 1 ч и оставляли на ночь. На следующий день к реакционной массе в течение 1 ч добавляли по каплям 10 мл (8.59 г, ~0.15 моля) сухого α -пропиленоксида при 0°C, продолжая перемешивать еще 3 ч, после чего оставляли на ночь. Содержимое колбы выливали в 150 мл охлажденной воды. Эфирный слой отделяли, водный раствор дважды экстрагировали эфиром (2×20 мл), объединили, высушивали над безводным Na_2SO_4 , отгоняли растворитель. Остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию 159–161°C при 8 мм рт.ст. Получили 12.8 г (87%) 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксibenзола высокой чистоты.

Б. В колбе емкостью 2 л к раствору 220 г (1.6 моля) диметилового эфира гидрохинона в 350 мл сухого *m*-ксилола при интенсивном перемешивании и 0°C прибавляли бутениллитий, который получали как в способе А из 30 г (4.28 моля) лития, 244 мл (217 г, 2.35 моля) хлористого *n*-бутилхлорида в 110 мл сухого эфира. Реакционную массу выдерживали 1 ч при постепенном росте температуры от 0 до 10°C, далее поднимали температуру до комнатной и выдерживали 16 ч. Затем реакционную массу охлаждали до 0°C и при интенсивном перемешивании в колбу добавляли по каплям 223 мл (191 г, 3.3 моля) сухого пропиленоксида. Смесь нагревали до комнатной температуры и выдерживали 16 ч, после чего выливали в воду, водный слой отделяли и промывали трижды порциями по 15 мл *m*-ксилола. Ксилольные растворы объединили с основной массой ксилольного раствора и сушили над безводным Na_2SO_4 2–3 ч, затем отгоняли *m*-ксилол и диметиловый эфир гидрохинона (130–132°C при 8 мм рт.ст.). Остаток перегоняли в вакууме; т.кип. 159–161°C при 8 мм рт.ст. Выход спирта 281.5 г (90% в расчете на диметиловый эфир гидрохинона).

В. В круглодонной трехгорлой колбе объемом 5 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и газопроводящей трубкой, к 70 г (10 молей) мелконарезанного лития в среде аргона приливали 500 мл сухого *m*-ксилола. При интенсивном перемешивании и температуре –15––10°C прибавляли по каплям 570 мл (507.3 г, 5.48 моля) *n*-бутилхлорида. После двухчасового перемешивания к реакционной смеси прибавляли при 0°C раствор 515 г (3.73 моля) диметилового эфира гидрохинона в 1000 мл сухого *m*-ксилола и перемешивали в течение 1 ч, после чего выдерживали при комнатной температуре 15–17 ч. Затем смесь охлаждали до 0°C и в течение 1.5–3.0 ч прибавляли из капельной воронки 520 мл (446.68 г, 7.7 моля) высушенного над молекулярными ситами типа 3А пропиленоксида (15 г сита на 0.5 л). Смесь перемешивали еще 3 ч и оставляли при комнатной температуре на 15–17 ч.

После этого отделяли непрореагировавший литий, промывали реакционную массу водой, высушивали над 100 г безводного сульфата натрия, отгоняли *m*-ксилол и перегоняли продукт реакции в вакууме; т.кип. 159–161°C при 8 мм рт.ст. Выход спирта 475 г (~65%).

Г. В круглодонной колбе объемом 0.5 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником, низкотемпературным термометром, капельной воронкой и газопроводящей трубкой, в среде аргона к раствору 100 мл сухого *m*-ксилола прибавляли 51.5 г (0.37 моля) диметилового эфира гидрохинона, 7 г (1 моль) мелконарезанного лития, температуру реакционной массы понижали до –10°C. Затем при перемешивании из капельной воронки равномерно прибавляли по каплям 10.3 мл (0.1 моля) *n*-бутилхлорида, поддерживая температуру внутри колбы около –10°C. Затем смесь выдерживали при этой температуре 2 ч, давали температуре самопроизвольно подняться до комнатной и оставляли смесь на 15–17 ч. Затем реакционную массу охлаждали до 0°C, прибавляли в течение 1.0–1.5 ч из капельной воронки 52 мл (0.75 моля) высушенного над молекулярными ситами пропиленоксида. Смесь перемешивали 2 ч и оставляли при комнатной температуре на 15–17 ч. После этого отделяли непрореагировавший литий, промывали реакционную массу водой, высушивали над 10 г безводного сульфата натрия, отгоняли *m*-ксилол, затем не вступивший в реакцию 1,4-диметоксibenзол и перегоняли продукт реакции в вакууме; т.кип. 159–161°C при 8 мм рт.ст. Выход спирта 46 г (63%).

2-(β -Тозилоксипропил)-1,4-диметоксibenзол (VIII). В колбу емкостью 5 л загружали 982 г (5 молей) 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксibenзола и 2.0 л (24.7 моля) пиридина, высушенного над твердой щелочью. Содержимое колбы охлаждали смесью льда и соли до 0°C и при интенсивном перемешивании добавляли 953 г (5 молей) тонкоизмельченного *m*-толуолсульфохлорида. При этом наблюдали повышение температуры до +55°C. Колбу закрывали пробкой и ставили в холодильник (+5°C) на 15–20 ч.

Реакция сопровождалась появлением слабо-желтой окраски и образованием осадка солянокислого пиридина. Реакционную смесь выливали в 10 л воды со льдом. Продукт реакции отфильтровывали, промывали водой, 5%-ным раствором соляной кислоты, снова водой и 0.1 л метанола. Полученный 2-(β -тозилоксипропил)-1,4-диметоксibenзол сушили на воздухе. Выход тозилата 1647–1699 г (94–97%); т.пл. 73.5–74.0°C.

Найдено (%): С 61.60, Н 6.31, S 9.10.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$.
Вычислено (%): С 61.71, Н 6.29, S 9.14.

Фильтрат подкисляли концентрированной HCl (1 л), упаривали, остаток сильно подщелачивали концент-

ри колбы давали подняться самопроизвольно до комнатной и прибавляли в одну порцию раствор 10.35 г (0.075 моля) 1,4-диметоксibenзола [13] в 40 мл абсолютного эфира. Смесь перемешивали еще 1 ч и оставляли на ночь. На следующий день к реакционной массе в течение 1 ч добавляли по каплям 10 мл (8.59 г, ~0.15 моля) сухого α -пропиленоксида при 0°C, продолжая перемешивать еще 3 ч, после чего оставляли на ночь. Содержимое колбы выливали в 150 мл охлажденной воды. Эфирный слой отделяли, водный раствор дважды экстрагировали эфиром (2×20 мл), объединили, высушивали над безводным Na_2SO_4 , отгоняли растворитель. Остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию 159–161°C при 8 мм рт.ст. Получили 12.8 г (87%) 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксibenзола высокой чистоты.

Б. В колбе емкостью 2 л к раствору 220 г (1.6 моля) диметилового эфира гидрохинона в 350 мл сухого *m*-кeнлола при интенсивном перемешивании и 0°C прибавляли бутениллитий, который получали как в способе А из 30 г (4.28 моля) лития, 244 мл (217 г, 2.35 моля) хлористого *n*-бутилхлорида в 110 мл сухого эфира. Реакционную массу выдерживали 1 ч при постепенном росте температуры от 0 до 10°C, далее поднимали температуру до комнатной и выдерживали 16 ч. Затем реакционную массу охлаждали до 0°C и при интенсивном перемешивании в колбу добавляли по каплям 223 мл (191 г, 3.3 моля) сухого пропиленоксида. Смесь нагревали до комнатной температуры и выдерживали 16 ч, после чего выливали в воду, водный слой отделяли и промывали трижды порциями по 15 мл *m*-кeнлола. Кеңлольные растворы объединили с основной массой кеңлольного раствора и сушили над безводным Na_2SO_4 2–3 ч, затем отгоняли *m*-кeнлол и диметиловый эфир гидрохинона (130–132°C при 8 мм рт.ст.). Остаток перегоняли в вакууме; т.кип. 159–161°C при 8 мм рт.ст. Выход спирта 281.5 г (90% в расчете на диметиловый эфир гидрохинона).

В. В круглодонной трехгорлой колбе объемом 5 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и газопроводящей трубкой, к 70 г (10 молей) мелконарезанного лития в среде аргона приливали 500 мл сухого *m*-кeнлола. При интенсивном перемешивании и температуре –15––10°C прибавляли по каплям 570 мл (507.3 г, 5.48 моля) *n*-бутилхлорида. После двухчасового перемешивания к реакционной смеси прибавляли при 0°C раствор 515 г (3.73 моля) диметилового эфира гидрохинона в 1000 мл сухого *m*-кeнлола и перемешивали в течение 1 ч, после чего выдерживали при комнатной температуре 15–17 ч. Затем смесь охлаждали до 0°C и в течение 1.5–3.0 ч прибавляли из капельной воронки 520 мл (446.68 г, 7.7 моля) высушенного над молекулярными ситами типа 3А пропиленоксида (15 г сита на 0.5 л). Смесь перемешивали еще 3 ч и оставляли при комнатной температуре на 15–17 ч.

После этого отделяли непрореагировавший литий, промывали реакционную массу водой, высушивали над 100 г безводного сульфата натрия, отгоняли *m*-кeнлол и перегоняли продукт реакции в вакууме; т.кип. 159–161°C при 8 мм рт.ст. Выход спирта 475 г (~65%).

Г. В круглодонной колбе объемом 0.5 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником, низкотемпературным термометром, капельной воронкой и газопроводящей трубкой, в среде аргона к раствору 100 мл сухого *m*-кeнлола прибавляли 51.5 г (0.37 моля) диметилового эфира гидрохинона, 7 г (1 моль) мелконарезанного лития, температуру реакционной массы понижали до –10°C. Затем при перемешивании из капельной воронки равномерно прибавляли по каплям 10.3 мл (0.1 моля) *n*-бутилхлорида, поддерживая температуру внутри колбы около –10°C. Затем смесь выдерживали при этой температуре 2 ч, давали температуре самопроизвольно подняться до комнатной и оставляли смесь на 15–17 ч. Затем реакционную массу охлаждали до 0°C, прибавляли в течение 1.0–1.5 ч из капельной воронки 52 мл (0.75 моля) высушенного над молекулярными ситами пропиленоксида. Смесь перемешивали 2 ч и оставляли при комнатной температуре на 15–17 ч. После этого отделяли непрореагировавший литий, промывали реакционную массу водой, высушивали над 10 г безводного сульфата натрия, отгоняли *m*-кeнлол, затем не вступивший в реакцию 1,4-диметоксibenзол и перегоняли продукт реакции в вакууме; т.кип. 159–161°C при 8 мм рт.ст. Выход спирта 46 г (63%).

2-(β -Тозилоксипропил)-1,4-диметоксibenзол (VIII). В колбу емкостью 5 л загружали 982 г (5 молей) 2-(β -оксипропил)-1,4-диметоксibenзола и 2.0 л (24.7 моля) пиридина, высушенного над твердой щелочью. Содержимое колбы охлаждали смесью льда и соли до 0°C и при интенсивном перемешивании добавляли 953 г (5 молей) тонкоизмельченного *m*-толуолсульфохлорида. При этом наблюдали повышение температуры до +55°C. Колбу закрывали пробкой и ставили в холодильник (+5°C) на 15–20 ч.

Реакция сопровождалась появлением слабо-желтой окраски и образованием осадка солянокислого пиридина. Реакционную смесь выливали в 10 л воды со льдом. Продукт реакции отфильтровывали, промывали водой, 5%-ным раствором соляной кислоты, снова водой и 0.1 л метанола. Полученный 2-(β -тозилоксипропил)-1,4-диметоксibenзол сушили на воздухе. Выход тозилата 1647–1699 г (94–97%); т.пл. 73.5–74.0°C.

Найдено (%): С 61.60, Н 6.31, S 9.10.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$.
Вычислено (%): С 61.71, Н 6.29, S 9.14.

Фильтрат подкисляли концентрированной HCl (1 л), упаривали, остаток сильно подщелачивали концент-

рированным раствором NaOH, выделившийся пиридин отделяли, высушивали и перегоняли.

2-(β-Бензолсульфонилпропил)-1,4-диметоксibenзол (IX). В колбу объемом 250 мл загружали 39 г (0.2 моля) 2-(β-оксипропил)-1,4-диметоксibenзола и 20 мл (0.24 моля) сухого пиридина. Смесь охлаждали до 0°C и при перемешивании добавляли 26 г (0.2 моля) бензолсульфохлорида. Реакционную массу выдерживали при температуре 0–5°C в течение 20 ч и выливали в 300 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Верхний органический слой отделяли и сушили в течение 5 ч на воздухе. Выход бензолсульфоната (IX) при т.пл. 44.5–46.0°C составил 65 г (97.2%).

Найдено (%): С 60.62, Н 6.09, S 9.74.

$C_{17}H_{20}O_5S$.

Вычислено (%): С 60.70, Н 5.99, S 9.53.

2-(β-*n*-Нитробензолсульфонилпропил)-1,4-диметоксibenзол (XII). Опыт выполнен аналогично получению тозилата (VIII) из 1.96 г (0.01 моля) 2-(β-оксипропил)-1,4-диметоксibenзола в 40 мл пиридина и 4.4 г (0.02 моля) *n*-нитробензолсульфохлорида. Выход нитробензолсульфоната 3.3 г (87%). Очищали перекристаллизацией из спирта; т.пл. 97–98°C.

Найдено (%): С 53.35, Н 5.23, N 4.01, S 8.37.

$C_{16}H_{19}NO_7S$.

Вычислено (%): С 53.54, Н 5.00, N 3.67, S 8.40.

2-(β-Аминопропил)-1,4-диметоксibenзол (I). А. В автоклав, рассчитанный на давление до 50 атм, емкостью 2.7 л загружали 350.5 г (1 моль) 2-(β-тозилпропил)-1,4-диметоксibenзола (VIII) и 1700–1800 мл жидкого аммиака, после чего смесь нагревали в течение 8 ч при температуре 50–60°C. По окончании реакции открывали вентиль автоклава и при небольшом подогреве (40–45°C) аммиак медленно перегоняли в небольшой вакуумированный стальной баллон (3.5 л), охлажденный до 5–10°C. После охлаждения до комнатной температуры в открытый автоклав заливали около 300 мл бензола и размешивали до образования взвеси. Осадок аммониевой со-

Б. Аммонолиз 2-(β-*n*-нитробензолсульфонилпропил)-1,4-диметоксibenзола (XII) проводили аналогично аммонолизу тозилата (VIII). Из 38.1 г (0.1 моля) нитробензолсульфоната (XII) в 150 мл жидкого аммиака получили 14.4 г (65%) аммиа (I).

В. Аммонолиз 2-(β-бензолсульфонилпропил)-1,4-диметоксibenзола (IX) проведен аналогично аммонолизу тозилата (VIII). Из 33.6 г (0.1 моля) бензолсульфоната (IX) в 150 мл жидкого аммиака выделили 13.7 г (70%) 2-(β-аминопропил)-1,4-диметоксibenзола (I).

Выводы

На основе предложенного способа получения 2-(β-аминопропил)-1,4-диметоксibenзола разработана препаративная методика получения данного аммиа путем оксипропилирования литиевого производного 1,4-диметоксibenзола пропиленоксидом с последующим превращением 2-(β-оксипропил)-1,4-диметоксibenзола в *O*-тозилное производное и аммонолиза последнего жидким аммиаком. Предложенный способ получения 2-(β-аминопропил)-1,4-диметоксibenзола наиболее технологичен и экономичен и исключает применение токсичных взрывоопасных растворителей и реагентов.

Список литературы

- [1] Pat. 3857855 USA, Cl C 09 b 47/04. Substituted phthalocyanine dye developers a. their in multicolor diffusion transfer processes.
- [2] Coutts R.T., Malicky J.L. // *Canad. J. Chem.* 1973. V. 51. P. 1402–1409.
- [3] Baltzly R., Buck J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1940. V. 62. N 1. P. 161–164.
- [4] Govindachari T.R., Pai B.R. // *J. Org. Chem.* 1953. V. 18. N 10. P. 1253–1263.
- [5] Pat. 1496706 France, Cl C 07 C, A 61 K. Phenylalanine derivatives.
- [6] Ohahita T., Ando H. // *Jpn. J. Toxicol. Environ Health.* 1992. V. 38. N 6. P. 571–580.
- [7] Struck P.F., Thorpe M.C., Coburn W.C., Shealy Y.F. // *Tetrahedron Lett.* 1967. N 17. P. 1589–1595.