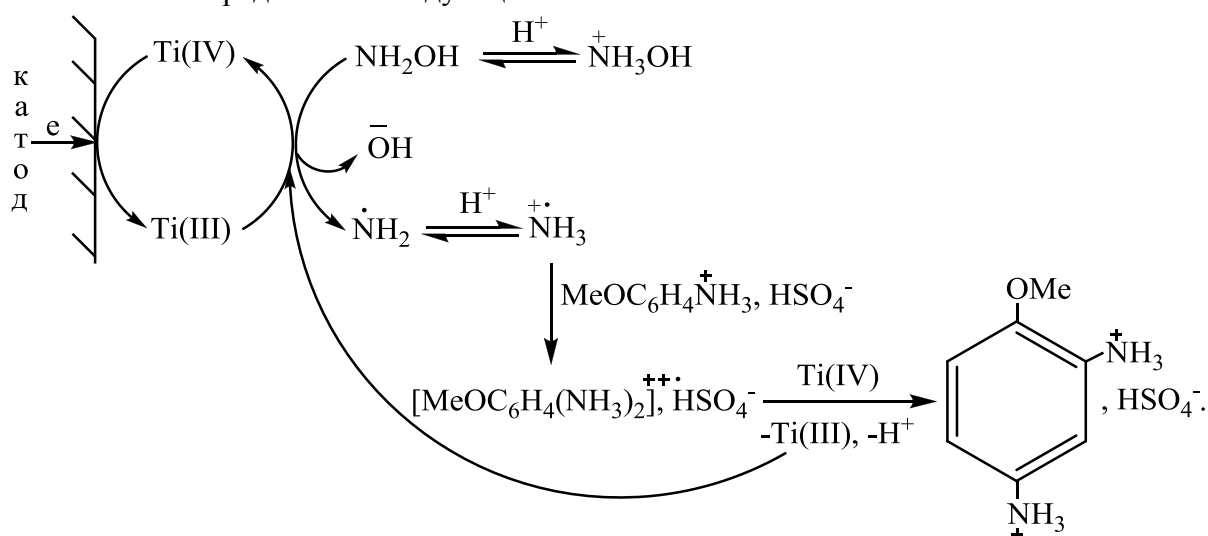


## ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 4-МЕТОКСИ-1,3-ФЕНИЛЕНДИАМИНА ИЗ ПАРА- И ОРТО-АНИЗИДИНОВ

**Лисицын Ю. А., Сухов А. В.**

Казанский федеральный университет, Казань, Россия  
e-mail: Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

В водных растворах серной кислоты основными продуктами электрохимического аминирования анизола с помощью гидроксиламина и медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) являются *пара*-, *орто*-анизидины и 4-метокси-1,3-фенилендиамин (4-МеО-1,3-ФДА) [1]. Образование диаминосоединения - результат функционализации ионов *пара*- и *орто*-анизидиниев, связанных в пары с гидросульфат-ионами [1], процесс замещения в первом приближении можно представить следующей схемой:



В ионных парах в значительной степени проявляется только эффект поля аммониевых групп, поэтому дезактивированными являются лишь *орто*- по отношению к ним положения ароматических колец анизидиниев.

В настоящей работе осуществлён поиск условий, благоприятных для синтеза 4-МеО-1,3-ФДА из *пара*- и *орто*-анизидинов. С учётом данных [1] исследования проводили в растворах 4-14 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Концентрации Ti(IV), NH<sub>2</sub>OH и *пара*- или *орто*-анизидина в катоде составляли соответственно 0.1, 0.2 и 0.2 М, плотность тока (Hg, Pt) - 2 мА/см<sup>2</sup>.

При аминировании *пара*- и *орто*-анизидинов наиболее высокая эффективность замещения наблюдается в 10-12 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Функционализация *пара*-изомера даёт 4-МеО-1,3-ФДА и незначительные количества 4-МеО-1,2-ФДА, образующегося из ассоциатов *n*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. При 40 °С выходы по току (ВТ) 4-МеО-1,3-ФДА составляют 64.3-63.9%, 4-МеО-1,2-ФДА - около 0.46%. Повышение температуры до 60 °С почти не влияет на ВТ 4-МеО-1,3-ФДА, выход же 4-МеО-1,2-ФДА снижается в два раза. В случае аминирования *орто*-анизидина образуется только 4-МеО-1,3-ФДА, его ВТ достигает 61% и в пределах 20-60 °С не зависит от температуры. В рассматриваемых условиях конверсия NH<sub>2</sub>OH составляет 100%, ВТ 4-МеО-1,3-ФДА соответствуют выходам по источнику аминорадикалов.

### Литература:

1. Ю.А. Лисицын, А.В. Сухов // Ж. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 20-25.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-01061).