УДК 547.493 + 547.426

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛ-, ЦИКЛОАЛКИЛ- И АРИЛАМИНОВ ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТА FeHY БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО

© 2020 г. Р. И. Хуснутдинов*, Н. А. Щаднева, Ю. Ю. Маякова, А. Н. Хазипова

ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141
**e-mail: inklab4@gmail.com*

Поступила в редакцию 27 февраля 2020 г.
После доработки 18 апреля 2020 г.
Принята к публикации 19 апреля 2020 г.

Осуществлен синтез алкил-, циклоалкил- и арилкарбаматов взаимодействием алкил-, циклоалкил- и ариламинов с диметилкарбонатом под действием цеолита FeHY без связующих веществ. Найдены оптимальные соотношения катализатора, реагентов и условия для получения алкил-, циклоалкил- и арилкарбаматов с высокими выходами.

Ключевые слова: диметилкарбамат, алкил-, циклоалкил- и арилкарбаматы, цеолитный катализатор.

DOI: 10.31857/S0514749220070174

Эфиры *N*-замещенных карбаминовых кислот (карбаматы) являются исходными веществами в нефосгенном способе синтеза изоцианатов, которые широко применяются в синтезе пестицидов, фунгицидов и гербицидов, лекарственных и косметических средств, а также полиуретанов; кроме того, они используются в органическом синтезе в качестве защитных групп. Карбаматы представляют большой интерес как вещества, обладающие разнообразной биологической активностью. Их применяют для наркоза [1], в качестве антихолинэстеразных средств [2], консервантов [3] и инсектицидов [4]. Би- и полифункциональные уретаны широко используются в производстве строительных и теплоизолирующих материалов, прочных покрытий с заданными свойствами, износостойких герметиков и клеев [5].

Органические карбаматы получают различными методами. В частности их синтезируют реакцией алифатических и ароматических аминов с диметилкарбонатом (ДМК, 40-кратный избыток) в присутствии оснований *t*-BuOK, CH_3ONa, взятых в 1.2-кратном избытке [6].

Карбоксиметилирование аминов в растворе катализируют соединения переходных металлов: $Mn(OAc)_2$, $Co(OAc)_2$, $Cr(OAc)_3$. Реакция изучена на примере 1,6-гександиамина. Она проходит при температуре 90°C в течение 5 ч в присутствии $Mn(OAc)_2$ (7 масс %) при соотношении [амин]–[ДМК] = 1:4. Выход 1,6-гександикарбамата составил 98 % [7].

Недостатками гомогенных металлокомплексных катализаторов является необходимость извлечения отработанного катализатора и невозможность повторного использования.

Согласно [8], $Pb(NO_3)_2$ катализирует карбоксиметилирование *н*-пропил-, *н*-бутил- и *н*-гексиламинов при температуре 100°C в течение 2 ч.

В серии работ для карбоксиметилирования первичных аминов использованы гетерогенные катализаторы ZrO_2/SiO_2 (25 масс %) [9], La_2O_3/SiO_2

Влияние условий реакции *н*-бутиламина **1a** с ДМК на выход метил-*н*-бутилкарбамата **1b** и метил-*н*-бутил(метил)-карбамата **1c**.

Температура, °C	Время, ч	Выход, %	
		1b	**1c**
90	1	25	0
100	1	52	0
120	1	95	0
120	2	49	49

[10], γ-Al_2O_3 [11]. Реакции в присутствии указанных катализаторов проходят при повышенной температуре (150–170°C) и в течение продолжительного времени (7–48 ч).

Для карбоксиметилирования бензиламина диметилкарбонатом предложено [12] использовать модифицированный цеолитный катализатор *мезо*-ZSM-5, содержащий 30% MnO_2. Реакция проходит при 80°C за 24 ч, выход бензилметилкарбамата составляет 64%. Одновременно образуется бензилиденбензиламин (выход 16%).

Целью работы является разработка нового общего метода карбоксиметилирования аминов диметилкарбонатом под действием микро-, макро- и мезопористых цеолитов.

Предварительно в качестве катализатора карбоксиметилирования первичных аминов были испытаны следующие цеолиты: NaX, Y, HY и FeHY-mmm. Цеолиты NaX, Y, HY не проявили заметной активности.

Установлено, что эффективным катализатором карбоксиметилирования алкил-, циклоалкил- и ариламинов с помощью ДМК является железосодержащий цеолит FeHY-mmm, приготовленный пропиткой микро-, макро- и мезопористого цеолита HY-mmm, не содержащего связующих веществ, раствором $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с последующей термообработкой в 2 режимах: 150°C (4 ч) и 450°C (3 ч). Таким способом были получены образцы катализатора с содержанием Fe_2O_3 3–5 масс % [13, 14].

На выход карбаматов по реакции аминов с ДМК в присутствии FeHY-mmm влияют структура исходного амина, концентрация катализатора и условия реакции.

Условия реакции (см. таблицу) подобраны на примере карбоксиметилирования *н*-бутиламина **1a** с помощью ДМК в присутствии FeHY-mmm (3 масс %).

При увеличении температуры до 120°C за 1 ч выход соединения **1b** достигает 95%. Увеличение продолжительности реакции до 2 ч приводит к метилированию образовавшегося карбамата **1b** по аминогруппе с образованием метил-*н*-бутил(метил)карбамата (**1c**) с выходом 49%. Диметилкарбонат использовали в 4-кратном избытке, так как он играет роль реагента и растворителя одновременно (схема 1).

Аналогичная реакция *н*-гептиламина (**2a**) с ДМК в присутствии FeHY-mmm при 120°C через 1 ч приводит к образованию метил-*N*-гептилкарбамата (**2b**) с выходом 93%, а через 2 ч – смеси соединения **2b** и метил-*N*-гептил(метил)карбамата

Схема 1.

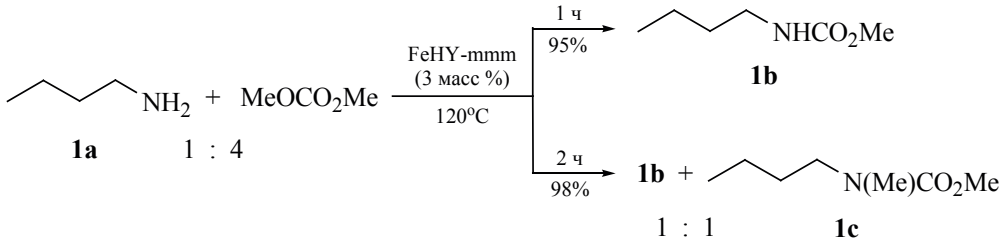


Схема 2.

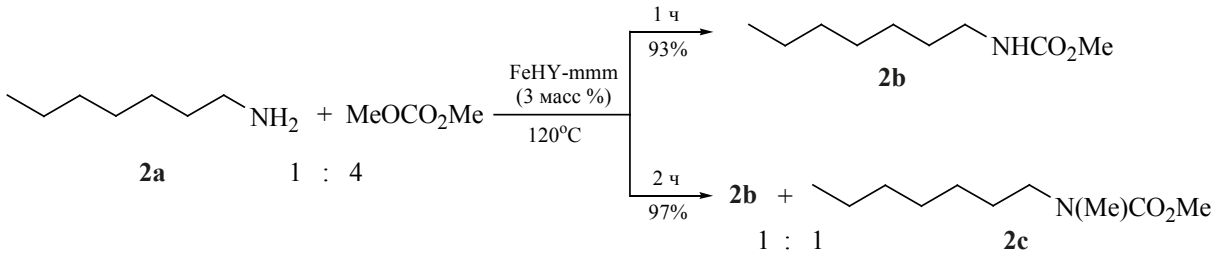
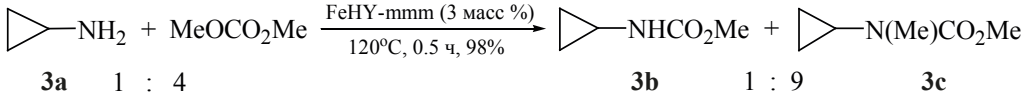


Схема 3.



(**2c**) в соотношении 1:1. Таким образом, длина алкильного радикала практически не оказывает влияния на выход продуктов и селективность реакции (схема 2).

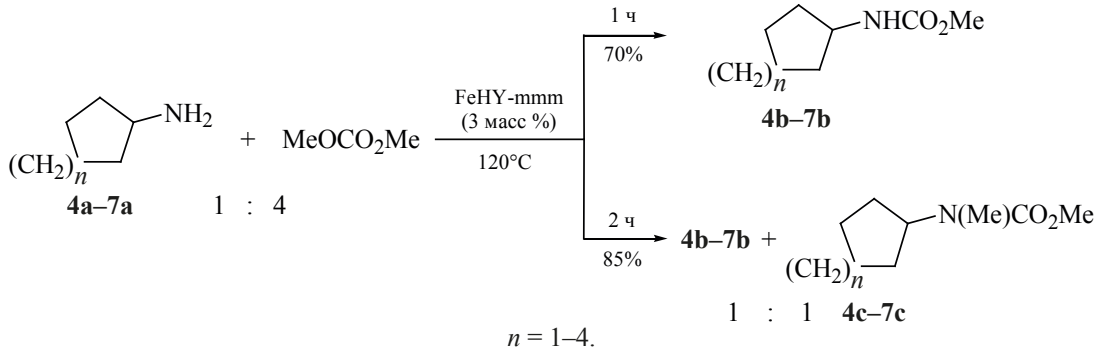
Реакция циклопропиламина (**3a**) с диметилкарбонатом (120°C, 0.5 ч) в присутствии FeHY-mmm (3 масс %) проходит с образованием метил-*N*-циклопропилкарбамата (**3b**) и метил-*N*-циклопропил(метил)карбамата (**3c**) (соотношение 1:9) при полной конверсии соединения **3a**. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции нежелательно, так как происходит раскрытие циклопропанового цикла и образование высокомолекулярных продуктов (схема 3).

Реакции циклопентил- (**4a**), циклогексил- (**5a**), циклогептил- (**6a**) и циклооктил- (**7a**) аминов с ДМК при температуре 120°C в течение 1 ч независимо от размера цикла приводит к образованию метил-*N*-циклоалкилкарбаматов **4b–7b** с выходом 70–80%. При увеличении продолжительности реакции до 2 ч наблюдается образование смеси метилциклоалкилкарбаматов **4b–7b** и метил-*N*-циклоалкил(метил)карбаматов **4c–7c** в соотношении 1:1. Увеличение продолжительности реакции до 5 ч не приводит к повышению выхода **4c–7c**, а способствует метилированию **4a–7a** по аминогруппе (схема 4).

Адамантил-1-амин (**8a**), несмотря на наличие в молекуле объемного заместителя, активно реагирует с ДМК в аналогичных условиях и приводит к единственному продукту – метил-*N*-(1-адамантил)-карбамату (**8b**) с высоким выходом. Увеличение продолжительности реакции и количества катализатора до 5 масс % не приводит к метилированию соединения **8b** по NH-группе, вероятно, из-за пространственного эффекта объемного заместителя (схема 5).

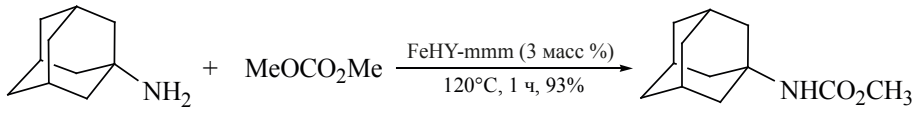
Реакция карбоксиметилирования анилина (**9a**) с помощью ДМК проходит за 1 ч (120°C) в присутствии 5 масс % FeHY-mmm с образованием

Схема 4.



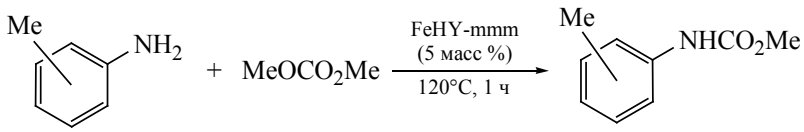
n = 1–4.

Схема 5.



8a 1 : 4 **8b**

Схема 6.



10a–12a

10b, 27%
11b, 45%
12b, 88%

о-Me (**10**), *м*-Me (**11**), *п*-Me (**12**).

метил-*N*-фенилкарбамата (**9b**) с выходом 85%. В случае *о*-, *м*- и *п*-толуидинов **10a–12a** расположение метильного заместителя оказывает заметное влияние на выход продуктов карбоксиметилирования. Максимальный выход соответствующего карбамата **12b** наблюдается для *п*-толуидина. При увеличении продолжительности или температуры направление реакции толуидинов **10a–12a** изменяется в сторону метилирования по аминогруппе (схема 6) [15].

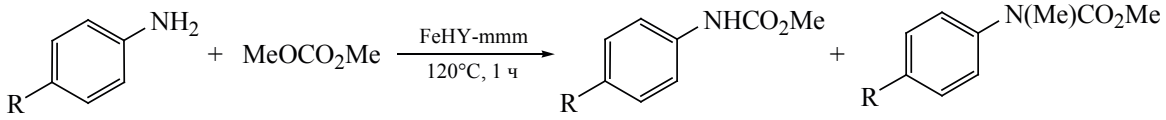
Также гладко проходит карбоксиметилирование других *п*-замещенных анилинов: 4-хлор- (**13a**), 4-бром- (**14a**) и 4-нитроанилинов (**15a**) с помощью ДМК. Продуктами реакции являются метил-*N*-(4-хлорфенил)- (**13b**), метил-*N*-(4-бромфенил)- (**14b**) и метил-*N*-(4-нитрофенил)карбаматы (**15b**), выходы которых составляют 85–88%. Увеличение продолжительности реакции не приводит к дальнейшему метилированию полученных карбаматов, но образуются продукты метилирования по аминогруппе RC_6H_4NHMe (схема 7).

Карбоксиметилирование бензиламина (**16a**) с помощью ДМК в присутствии 5 масс % FeHY-mmm проходит с количественным образованием метил-*N*-бензилкарбамата (**16b**) (схема 8).

При увеличении продолжительности указанной реакции до 6 ч при образуется смесь, состоящая из 3 продуктов – метил-*N*-бензилкарбамата (**16b**), метил-*N*-бензил(метил)карбамата (**16c**) и *N*-бензилиденбензиламина (**16d**) в соотношении 1:2:1 (схема 9).

Реакция дизамещенных аминов с ДМК в присутствии FeHY-mmm проходит в направлении метилирования (схема 10).

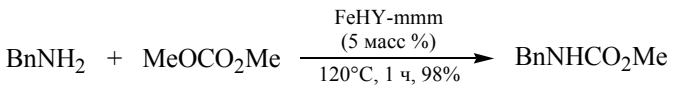
Схема 7.



9a, **13a–15a** **9b**, **13b–15b** **9c**, **13c–15c**
следы

R = H (**9a**, **9b**), Cl (**13a**, **13b**), Br (**14a**, **14b**), NO_2 (**15a**, **15b**).

Схема 8.



16a **16b**

Схема 9.

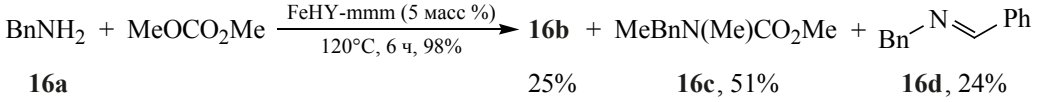
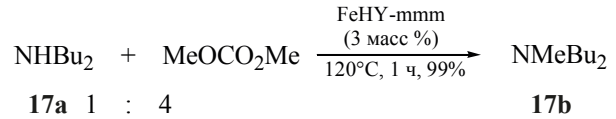


Схема 10.



Разработан метод синтеза метил-*N*-алкил-, циклоалкил- и арилкарбаматов с высокими выходами карбоксиметилированием *N*-алкил-, циклоалкиламинов и анилинов с помощью ДМК с использованием цеолитного катализатора FeHY-mmm без связующих.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных в работе были использованы коммерческие реагенты Sigma-Aldrich марок «ч» и «хч». Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе производства Германии Bruker Avance-400 (100.62 МГц) в $CDCl_3$. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP2010Plus (Shimadzu, Япония), капиллярная колонка SPB-5, 30 м×0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура от 40 до 300°C (8 град/мин), температура испарения 280°C, энергия ионизации 70 эВ. ИК спектры сняты на приборе Bruker-Vertex 79V (Германия) в таблетках KBr или в вазелиновом масле. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе Karlo Erba 1106 (Италия).

Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-9A (Shimadzu, Япония), GC-2014, колонка 2 м×3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS, температурный режим от 50 до 270°C (8 град/мин), газ-носитель – гелий (47 мл/мин).

Цеолитный катализатор без связующих FeHY-mmm получен по методикам [13, 14].

Карбоксиметилирование алкил-, циклоалкил- и ариламинов диметилкарбонатом (*общая методика*). В микроавтоклав из нержавеющей стали объемом 17 мл или стеклянную ампулу 20 мл (результаты параллельных опытов практически не отличаются) помещали 3–5 масс % катализатора FeHY-mmm, 10 ммоль амина и 40 ммоль диметилкарбоната, автоклав герметично закрывали (ампулу запаивали) и нагревали при 120°C в течение 0.5–2 ч. После окончания реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, вскрывали, реакционную массу фильтровали через слой Al_2O_3. Диметилкарбонат отгоняли, остаток перегоняли при атмосферном давлении или в вакууме, или кристаллизовали из этанола.

Метил-*N*-бутилкарбамат (1b). Выход 1.246 г (95%), т.кип. 82–83°C (9 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 13.68 (CH_3), 20.01 (C^3), 31.93 (C^2), 40.65 (C^1), 51.70 (OCH_3), 157.67 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 131 (3) $[M]^+$, 117 (1), 103 (15), 90 (5), 77 (56), 70 (100), 55 (85), 41 (57), 29 (35). Найдено, %: C 54.37; H 9.49; N 10.22. $C_6H_{13}NO_2$. Вычислено, %: C 54.94; H 9.99; N 10.68. *M* 131.172.

Метил-*N*-бутил(метил)карбамат (1c). Выход 0.711 г (49%), т.кип. 70–71°C (20 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 13.57 (CH_3), 19.81 (C^3), 30.47 (C^2), 49.65 (C^1), 52.17 (OCH_3), 157.17 (C=O). Найдено, %: C 56.95; H 10.17; N 9.12. $C_7H_{15}NO_2$. Вычислено, %: C 57.90; H 10.41; N 9.65. *M* 145.199.

Метил-*N*-гептилкарбамат (2b). Выход 1.611 г (93%), т.пл. 31–32°C (CH_2Cl_2–гексан). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.10 (CH_3), 22.61 (C^6), 26.89 (C^3), 28.90 (C^4), 30.63 (C^2), 31.69 (C^5), 41.20 (C^1), 51.70 (OCH_3), 157.87 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 174 (3) $[M]^+$, 158 (3), 144 (2), 130 (3), 103 (5), 88 (100), 76 (16), 59 (15), 44 (37), 29 (10). Найдено, %: C 62.97; H 10.99; N 7.82. $C_9H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 62.39; H 11.05; N 8.08. *M* 173.252.

Метил-*N*-гептил(метил)карбамат (2c). Выход 0.898 г (48%), т.кип. 94–95°C (5 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.10 (CH_3), 22.68 (C^6),

27.89 (C^3), 29.25 (C^2), 29.89 (C^4), 32.29 (C^5), 33.65 (N–CH_3), 50.60 (C^1), 52.17 (OCH_3), 156.87 (C=O). Найдено, %: C 63.85; H 10.97; N 6.92. $C_{10}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: C 64.13; H 11.30; N 7.48. *M* 187.279.

Метил-*N*-циклопропилкарбамат (3b). Выход 1.036 г (90%), бесцветное масло, т.кип. 84–85°C (11 мм рт.ст.) {95–96°C (12 мм рт.ст.) [16]}. Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 6.68 (C^1), 22.89 (C^2), 51.95 (C^4), 158.47 (C^3). Найдено, %: C 51.85; H 7.45; N 11.92. $C_5H_9NO_2$. Вычислено, %: C 52.116; H 7.88; N 12.17. *M* 115.130.

Метил-*N*-циклопропил(метил)карбамат (3c). Выход 0.129 г (10%), бесцветное масло, т.кип. 84–85°C (11 мм рт.ст.) ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1028 м, 1040 м, 1159 с, 1287 с, 1363 м, 1375 м, 1695 с, 2984 ш.с. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 7.68 ($C^{2,3}$), 30.52 (C^1), 34.80 (CH_3), 52.07 (OCH_3), 158.47 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 129 (60) $[M]^+$, 115 (80), 100 (100), 84 (40), 70 (90), 59 (92), 40 (95). Найдено, %: C 54.97; H 7.99; N 8.22. $C_6H_{11}NO_2$. Вычислено, %: C 55.80; H 8.58; N 10.84. *M* 129.157.

Метил-*N*-циклопентилкарбамат (4b). Выход 1.39 г (97%), т.кип. 72–73°C (2 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 23.52 д ($C^{3,4}$), 33.39 д ($C^{2,5}$), 51.80 (C^1), 52.75 (OCH_3), 156.60 (C=O). 42.32. Найдено, %: C 57.95; H 8.29; N 9.66. $C_7H_{13}NO_2$. Вычислено, %: C 58.72; H 9.15; N 9.78. *M* 143.183.

Метил-*N*-циклопентил-*N*-метилкарбамат (4c). Выход 0.628 г (40%), т.кип. 80–81°C (8 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 23.58 д ($C^{3,4}$), 28.59 (CH_3), 33.18 д ($C^{2,5}$), 56.65 (C^1), 51.96 (OCH_3), 156.46 (C=O). Найдено, %: C 59.95; H 9.29; N 8.66. $C_8H_{15}NO_2$. Вычислено, %: C 61.12; H 9.62; N 8.91. *M* 157.210.

Метил-*N*-циклогексилкарбамат (5b). Выход 1.446 г (92%), т.пл. 74–75.0°C (циклогексан) {74–74.5°C [17]}. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 778 м, 894 м, 1052 ш.с, 1238 с, 1250 с, 1284 с, 1350 с, 1451 с, 1533 с, 1695 с, 3320 м, 3350 с. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 24.85 ($C^{3,5}$), 25.48 (C^4), 33.59 ($C^{2,6}$), 49.82 (C^1), 51.82 (OCH_3), 156.56 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 156 (5) $[M]^+$, 140 (1), 128 (100), 115 (6), 102 (9), 90 (14), 83 (5), 67 (3), 55 (10), 28 (2). Найдено, %: C 60.97; H 9.29; N 8.22. $C_8H_{15}NO_2$. Вычислено, %: C 61.12; H 9.62; N 8.91. *M* 157.210.

Метил-*N*-циклогексил(метил)карбамат (5c). Выход 0.77 г (45%), т.кип. 85–86°C (1 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 26.15 ($C^{3,5}$), 26.48 (C^4), 31.29 ($C^{2,6}$), 41.28 (CH_3), 56.42 (C^1), 51.22 (OCH_3), 158.06 (C=O). Найдено, %: C 62.97; H 9.51; N 8.42. $C_9H_{17}NO_2$. Вычислено, %: C 63.13; H 10.01; N 8.18. *M* 171.236.

Метил-*N*-циклогептилкарбамат (6b). Выход 1.54 г (90%), т.кип. 89–90°C (1 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 22.64 ($C^{3,6}$), 31.57 ($C^{4,5}$), 36.33 ($C^{2,7}$), 51.12 (C^1), 51.79 (OCH_3), 156.26 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 171 (10) $[M]^+$, 156 (15), 142 (15), 128 (60), 114 (100), 101 (40), 96 (60), 88 (55), 82 (56), 76 (100), 59 (50), 41 (72), 40 (100). Найдено, %: C 62.97; H 9.69; N 7.82. $C_9H_{17}NO_2$. Вычислено, %: C 63.13; H 10.01; N 8.18. *M* 171.236.

Метил-*N*-циклогептил(метил)карбамат (6c). Выход 0.833 г (45%), т.кип. 95–96°C (3 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 23.86 ($C^{3,6}$), 28.02 ($C^{4,5}$), 30.21 (CH_3), 35.33 ($C^{2,7}$), 51.79 (OCH_3), 57.72 (C^1), 156.26 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 185 (10) $[M]^+$, 170 (1), 156 (1), 142 (2), 128 (100), 114 (45), 102 (20), 96 (20), 90 (20), 76 (10), 71 (10), 59 (10), 41 (25), 42 (30), 40 (90). Найдено, %: C 63.87; H 9.89; N 7.28. $C_{10}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 64.83; H 10.34; N 7.56. *M* 185.263.

Метил-*N*-циклооктилкарбамат (7b). Выход 1.684 г (91%), т.кип. 115–115.5°C (2 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 23.50 ($C^{3,7}$), 26.44 (C^5), 27.22 ($C^{4,6}$), 31.56 ($C^{2,8}$), 50.91 (C^1), 51.57 (OCH_3), 156.40 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 185 (45) $[M]^+$, 170 (48), 156 (49), 142 (100), 128 (99), 114 (97), 101 (95), 76 (96), 56 (88), 40 (91). Найдено, %: C 63.97; H 9.99; N 7.22. $C_{10}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 64.83; H 10.34; N 7.56. *M* 185.263.

Метил-*N*-циклооктил(метил)карбамат (7c). Выход 0.916 г (46%), т.кип. 100–101°C (2 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 24.96 ($C^{3,7}$), 25.38 ($C^{4,6}$), 26.06 (C^5), 27.22 (CH_3), 32.34 ($C^{2,8}$), 51.91 (OCH_3), 57.79 (C^1), 156.48 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 199 (5) $[M]^+$, 184 (0.5), 170 (1), 156 (1), 142 (2), 128 (100), 114 (30), 102 (15), 90 (30), 76 (10), 71 (15), 56 (20), 42 (40), 41 (38), 40 (40). Найдено, %: C 65.97; H 9.99; N 6.82. $C_{11}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: C 66.29; H 10.62; N 7.03. *M* 199.289.

Метил-*N*-(1-адамантил)карбамат (8b). Выход 2.05 г (98%), т.пл. 117–119°C (CH_2Cl_2–гексан)

{118–120°C [18]}. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1722 (C=O), 3271 (NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 29.95 ($C^{3,5,7}$), 36.38 ($C^{4,6,10}$), 41.29 ($C^{2,8,9}$), 51.02 (C^1), 51.22 (OCH_3), 154.98 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 209 (35) $[M]^+$, 152 (100), 120 (68). Найдено, %: C 67.97; H 9.89; N 6.22. $C_{12}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: C 68.87; H 9.15; N 6.69. *M* 209.284.

Метил-*N*-фенилкарбамат (9b). Выход 1.299 г (86%), т.пл. 45–46.5°C (циклогексан) {47–48°C [18]}. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 710 м, 730 м, 905 м, 1032 м, 1072 с, 1247 с, 1324 с, 1453 с, 1505 м, 1546 с, 1605 с, 1615 м, 1709 с, 3322 м. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 52.35 (OCH_3), 118.81 ($C^{2,6}$), 123.48 (C^4), 128.89 ($C^{3,5}$), 138.61 (C^1), 154.72 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 151 (100) $[M]^+$, 135 (4), 119 (75), 106 (97), 92 (48), 77 (30), 65 (80), 51 (20), 39 (40), 28 (10). Найдено, %: C 62.97; H 5.89; N 8.92. $C_8H_9NO_2$. Вычислено, %: C 63.56; H 6.00; N 9.27. *M* 151.162.

Метил-*N*-(2-метилфенил)карбамат (10b). Выход 0.743 г (45%), т.пл. 67–68°C (CH_2Cl_2–гексан) {69–69.3°C [19]}. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 15.57 (CH_3), 52.52 (OCH_3), 121.75 (C^6), 124.79 (C^4), 127.45 (C^5), 128.88 (C^1), 130.87 (C^3), 138.95 (C^1), 154.73 (C=O). Найдено, %: C 64.87; H 5.99; N 8.12. $C_9H_{11}NO_2$. Вычислено, %: C 65.44; H 6.71; N 8.48. *M* 165.189.

Метил-*N*-(3-метилфенил)карбамат (11b). Выход 0.743 г (45%), т.пл. 69–70°C (CH_2Cl_2–гексан) {69–69.3°C [19]}. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 21.27 (CH_3), 52.65 (OCH_3), 115.92 (C^6), 118.86 (C^2), 123.29 (C^4), 130.55 (C^5), 138.08 (C^3), 138.95 (C^1), 154.83 (C=O). Найдено, %: C 64.99; H 6.19; N 8.32. $C_9H_{11}NO_2$. Вычислено, %: C 65.44; H 6.71; N 8.48. *M* 165.189.

Метил-*N*-(4-метилфенил)карбамат (12b). Выход 1.452 г (88%), т.пл. 97.5–98.5°C (циклогексан) {98.3–99°C [18]}. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 816 м, 1073 м, 1236 с, 1317 м, 1512 м, 1538 м, 1599 м, 1704 с, 3328 м. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 20.65 (CH_3), 52.35 (OCH_3), 118.84 ($C^{2,6}$), 129.48 ($C^{3,5}$), 132.84 (C^4), 136.65 (C^1), 154.73 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 165 (100) $[M]^+$, 150 (6), 133 (78), 120 (15), 106 (41), 91 (14), 77 (36), 51 (95), 29 (2). Найдено, %: C 64.97; H 6.09; N 8.12. $C_9H_{11}NO_2$. Вычислено, %: C 65.44; H 6.71; N 8.48. *M* 165.189.

Метил-*N*-(4-хлорфенил)карбамат (13b). Выход 1.58 г (85%), т.пл. 115–116.5°C (CH_2Cl_2–гексан) {115.6–116.1°C [18]}. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1092, 1238, 1546, 1606, 1704, 3345. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 52.65 (OCH_3), 120.18 ($C^{2,6}$), 128.34 (C^4), 129.08 ($C^{3,5}$), 137.05 (C^1), 154.43 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 185 (44) $[M]^+$, 153 (46), 140 (39), 128 (11), 112 (8), 99 (29), 90 (17), 73 (20), 62 (25), 49 (18), 32 (100). Найдено, %: C 50.97; H 4.09; Cl 18.85; N 7.22. $C_8H_8ClNO_2$. Вычислено, %: C 51.77; H 4.34; Cl 19.10; N 7.55. *M* 185.607.

Метил-*N*-(4-бромфенил)карбамат (14b). Выход 2 г (87%), т.пл. 125–126°C (CH_2Cl_2–гексан) {125.1–125.7°C [18]}. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 52.65 (OCH_3), 116.34 (C^4), 120.15 ($C^{2,6}$), 131.58 ($C^{3,5}$), 136.15 (C^1), 153.73 (C=O). Найдено, %: C 40.97; H 3.09; Br 33.85; N 5.82. $C_8H_8BrNO_2$. Вычислено, %: C 41.77; H 3.50; Br 34.73; N 6.09. *M* 230.058.

Метил-*N*-(4-нитрофенил)карбамат (15b). Выход 1.686 г (86%), т.пл. 176.5–178°C (CH_2Cl_2–гексан) {177.2–178°C [18]}. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1220, 1326, 1506, 1596, 1740, 3394. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 52.65 (OCH_3), 117.38 ($C^{2,6}$), 125.08 ($C^{3,5}$), 143.05 (C^1), 146.04 (C^4), 154.83 (C=O). Найдено, %: C 47.97; H 3.89; N 13.42. $C_8H_8N_2O_4$. Вычислено, %: C 48.98; H 4.11; N 14.28. *M* 196.160.

Метил-*N*-бензилкарбамат (16b). Выход 1.6 г (97%), т.пл. 64–65°C (CH_2Cl_2–гексан) {62.2–62.9°C [20]}. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 704, 739, 999, 1144, 1273 с, 1495 м, 1536 с, 1692 с, 3344 м. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 45.07 (CH_2), 52.25 (OCH_3), 127.29 (C^4), 127.55 ($C^{2,6}$), 128.08 ($C^{3,5}$), 137.65 (C^1), 156.83 (C=O). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 165 (40) $[M]^+$, 150 (78), 133 (32), 121 (9), 106 (12), 91 (100), 79 (66), 77 (10), 65 (29), 59 (12), 29 (9). Найдено, %: C 64.87; H 6.19; N 7.82. $C_9H_{11}NO_2$. Вычислено, %: C 65.44; H 6.71; N 8.48. *M* 165.189.

Метил-*N*-бензил-*N*-метилкарбамат (16c). Выход 1.003 г (56%), бесцветное масло, R_f 0.44 (гексан–EtOAc, 2:1). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 701, 771, 1144, 1146 с, 1454 м, 1484, 1536 с, 1705 с, 2955, 3030 м. Спектр ЯМР ^{13}C [$(CD_3)_2SO$], δ, м.д.: 35.7 (CH_3), 52.29 (OCH_3), 53.74 (CH_2),

126.97 ($C^{2,6}$), 127.56 (C^4), 128.02 ($C^{3,5}$), 137.68 (C^1), 156.45 (C=O). Найдено, %: C 66.87; H 6.99; N 7.72. $C_{10}H_{13}NO_2$. Вычислено, %: C 67.02; H 7.31; N 7.82. *M* 179.215.

***N*-Бензилиденбензиламин (16d).** Выход 0.488 г (25%), т.кип. 124–125°C (2 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 65.05 ($PhCH_2N$), 127.98 ($C^{2,6}$), 128.49 ($C^{3,5}$), 128.60 ($C^{3',5'}$), 128.63 (C^4), 130.76 ($C^{4'}$), 136.17 ($C^{1'}$), 139 (C^1), 162.00 (N=CHPh). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 195.25 (35) $[M]^+$, 194 (33), 165 (5), 152 (3), 117 (15), 91 (100), 65 (20), 51 (5). Найдено, %: C 85.87; H 6.19; N 6.92. $C_{10}H_{21}N$. Вычислено, %: C 86.12; H 6.71; N 7.17. *M* 195.2597.

***н*-Дибутилметиламин (17b).** Выход 1.418 г (99%), т.кип. 85–86°C (50 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 14.60 ($^{4,4'}$), 21.10 ($C^{3,3'}$), 29.31 ($C^{2,2'}$), 42.18 ($N–CH_3$), 58.21 ($C^{1,1'}$). Найдено, %: C 76.87; H 13.99; N 9.12. $C_9H_{21}N$. Вычислено, %: C 75.45; H 14.77; N 9.78. *M* 143.269.

БАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП № 2019-05-595-000-058.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rose C.L., Sullivan H.R., Pohland A. *J. Am. Pharm. Assoc*. **1955**, *44*, 766–769. doi 10.1002/jps.3030441217
2. Konopacki J., Gołebiewski H., Eckersdorf B. *Brain Res*. **1992**, *572*, 76–80. doi 10.1016/0006-8993(92)90453-G
3. Bryld L.E., Anger T., Rastogi S.C., Menne T. *Contact Dermatitis*. **1997**, *36*, 156–158. doi 10.1111/j.1600-0536.1997.tb00400.x
4. Fukuto T.R. *Environ. Health Perspect*. **1990**, *87*, 245–254. doi 10.1289/ehp.9087245
5. Daly N.J., Ziolkowski F. *Aust. J. Chem*. **1972**, *25*, 1453–1458. doi 10.1071/CH9721453
6. Tundo P., Bressanello S., Loris A., Sathicq G. *Pure Appl. Chem*. **2005**, *77*, 1719–1725. doi 10.1351/pac200577101719
7. Cao Y.L., Zhao L.S., Wang L.J., Zhu G., Wang L., He P., Li H. *Int. J. Chem. Kinet*. **2018**, *50*, 767–774. doi 10.1002/kin.21211
8. Baba T., Fujiwara M., Oosaku A., Kobayashi A., Deleon R., Ono Y. *Appl. Catal. A: General*. **2002**, *227*, 1–6. doi 10.1016/S0926-860X(01)00939-5
9. Li F., Miao J., Wang Y., Zhang X. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2006**, *45*, 4892–4897. doi 10.1021/ie060142n
10. Guo X., Shang J., Li J., Wang L., Ma Y., Shi F., Deng Y. *Synth. Commun*. **2011**, *41*, 1102–1111. doi 10.1080/00397911003707055
11. Vauthey I., Valot F., Gozzi C., Fache F., Lemaire M. *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41*, 6347–6350. doi 10.1016/S0040-4039(00)01051-0
12. Sarmah B., Srivastava R. *Ind. Ed. Chem. Res*. **2017**, *56*, 15017–15029. doi 10.1021/acs.iecr.7b03993
13. Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Хазипова А.Н., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л. *ЖПХ*. **2015**, *88*, 70–77. [Kutepov B.I., Travkina O.S., Pavlova I.N., Khazipova A.N., Grigor'eva N.G., Pavlov M.L. *Russ. J. Appl. Chem*. **2015**, *88*, 65–71.] doi 10.1134/S1070427215010103
14. Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Хазипова А.Н. Пат. 2456238 (**2012**). РФ. *Б.И*. **2012**. № 20.
15. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Абдрахманов А.Н., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И. *ЖОрХ*. **1919**, *55*, 1172–1175. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Yu.Yu., Abdrakhmanov A.N., Khazipova A.N., Kutepov B.I. *Russ. J. Org. Chem*. **1919**, *55*, 1185–1087.] doi 10.1134/S1070428019080049
16. Moffert R.B. *J. Chem. Eng. Data*. **1980**, *25*, 176–183. doi 10.1021/je60085a001
17. Hiegel G.A., Hogenauer T.J. *Synth. Commun*. **2005**, *35*, 2091–2098. doi 10.1081/SCC-200066695
18. Zagulyaeva A.A., Banek C.T., Yusubov M.S., Zhdankin V.V. *Org. Lett*. **2010**, *12*, 4644–4647. doi 10.1021/ol101993q
19. Moriarty R.M., Chany C.J., Vaid R.K., Prakash O., Tuladhar S.M. *J. Org. Chem*. **1993**, *58*, 2478–2482. doi 10.1021/jo00061a022
20. Yoshimura A., Luedtke M.W., Zhdankin V.V. *J. Org. Chem*. **2012**, *77*, 2087–2091. doi 10.1021/jo300007c

Carboxymethylation of Alkyl-, Cycloalkyl-, and Arylamines with Dimethyl Carbonate in the Presence of FeHY Zeolite without a Binder

R. I. Khusnutdinov*, N. A. Shchadneva, Y. Y. Mayakova, and A. N. Khazipova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences,
450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141
**e-mail: inklab4@gmail.com*

Received February 28, 2020; revised April 18, 2020; accepted April 19, 2020

Alkyl-, cycloalkyl-, and arylcarbamates were synthesized by the interaction of alkyl, cycloalkyl, and arylamines with dimethyl carbonate under the action of FeHY zeolite without binders. Optimal ratios of the catalyst, reagents, and conditions for obtaining alkyl, cycloalkyl, and arylcarbamates with high yields were found.

Keywords: dimethyl carbamate, alkyl, cycloalkyl and aryl carbamates, zeolite catalyst