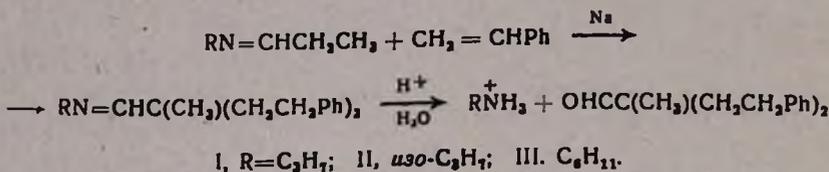


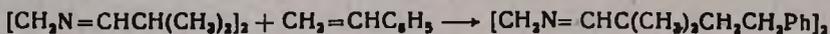


Показано, что в изученных нами условиях во всех случаях подобная изомеризация не наблюдается. В результате реакции получают исключительно продукты алкилирования пропионового альдегида.

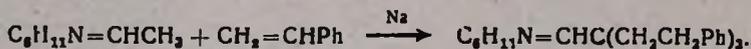


Имины масляного альдегида—N-бутилиденпропиламин и N-бутилиденциклогексиламин, также гладко алкилируются спиролом и приводят к продуктам диалкилирования с выходами 88—94%, соответственно. В случае N-бутилиденпропиламина реакция осуществлена без растворителя. В результате получены продукты моно- и диалкилирования с выходами 28 и 43%, соответственно. Приблизительно такая картина наблюдается и в случае алкилирования N-изоамилиденпропиламина спиролом и *n*-винилтолуолом в бензоле. В иминах изомаляного альдегида имеется лишь один атом водорода, способный заместиться на металл. В соответствии с этим при взаимодействии N-изобутилиденпропил- и циклогексил-аминов с эквимолярным количеством спирола или *n*-винилтолуола с хорошими выходами получают продукты алкилирования.

На примере N,N'-диизобутилиденэтилендиамина показано, что при алкилировании можно применять и *бис*-имины, полученные из альдегидов и диаминов



В иминах уксусного альдегида имеется уже три атома водорода, способных замещаться на металл. В соответствии с этим при взаимодействии N-этилиденциклогексиламина со спиролом с выходом 76% получен триалкилированный продукт



На примере N-пропилиденциклогексиламина показано, что при изменении соотношения исходных компонентов можно направить реакцию и в сторону образования продукта моноалкилирования. Так, при соотношении имин: спирол=1:1 получают продукты моноалкилирования 36,8 и диалкилирования 58,3%, а при соотношении 2:1 выходы соответственно составляют 53,4 и 36,6%. При переходе к N-бутилиденпропиламину продукт моноалкилирования становится основным уже при соотношении имина к спиролу 1:1. В этих же условиях в случае N-изоамилиденпропиламина продукт моноалкилирования является единственным.

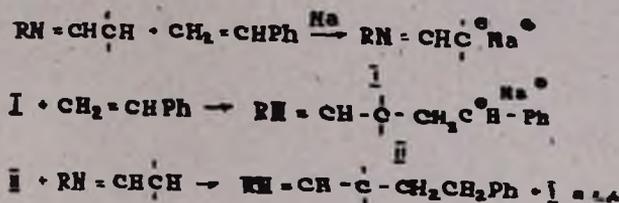
В ИК спектрах исходных иминов имеется слабое поглощение в области 3300 см<sup>-1</sup>, которое усиливается в спектрах продуктов моноалкилирования и полностью исчезает в спектрах продуктов диалкилирования.

Это свидетельствует о наличии небольших количеств енаминов как в исходных иминах, так и в продуктах моноалкилирования.



Гидролизом алкилированных иминов действием разбавленных минеральных кислот получены соответствующие моно- и диалкилированные альдепиды. Отдельным опытом показано, что при гидролизе имина, не выделенного в индивидуальном виде, выход алкилированного альдегида на 10% выше.

На основании полученных данных, а также недавно обнаруженного факта легкого металлирования иминов [4], алкилирование можно представить следующей схемой:



### Экспериментальная часть

*Алкилирование N-алкилальдиминол стиролом или п-винилтолуолом.* Смесь 0,1 моля N-алкилальдимина, 0,2 моля стирола или п-винилтолуола (в случае иминов изомаляного альдегида 0,1 моля, а в случае иминов уксусного альдегида 0,3 моля), 0,1 г мелко нарезанного натрия и 40 мл абсолютного бензола при перемешивании кипятится в течение 3—4 часов. После отгонки растворителя продукты реакции перегонялись в вакууме (табл. 1). В табл. 2 приведены данные по алкилированию иминов стиролом при различных соотношениях имина к стиролу. Индивидуальность полученных иминов показана при помощи ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (сч.д.а.), на примерах N-2,2-ди(β-фенилэтил)изоамилиденпропиламина  $R_f = 0,83$  (этиловый спирт—гептан 1:9); N-2-(β-фенилэтил)пропилиденциклогексиламина и N-2,2-ди(β-фенилэтил)пропилиденциклогексиламина  $R_f = 0,89$  и  $R_f = 0,9$ , соответственно (эфир—бензол, 1:1).

На хроматографе ЛХМ-8М определялась индивидуальность N-α-(β-фенилэтил)изобутилиденциклогексиламина (газ-носитель—гелий, скорость—2,4 л/час; твердая фаза—хромосорб W, неподвижная фаза—5%-ный силикон 301, эластомер и аллиезон α; длина колонки—3 м; температура 220°).

*Гидролиз алкилированных альдиминол.* Смесь 0,1 моля алкилированного имина и 100 мл 10%-ной серной кислоты оставлена при комнатной температуре. На следующий день экстрагированием эфиром отделяются альдепиды. Данные приведены в табл. 3. В случае N-три(β-фенилэтил)-

## Алкилирование альдиминоз

Исходные вещества (моли)	Продукты реакции
$C_3H_7N=CHC_2H_5 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$C_3H_7N=CHC(CH_3)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$(CH_3)_2CHN=CHC_2H_5 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$(CH_3)_2CHN=CHC(CH_3)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_6H_{11}N=CHC_2H_5 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$C_6H_{11}N=CHC(CH_3)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_3H_7N=CHC_2H_7 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$C_3H_7N=CHC(C_2H_5)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_6H_{11}N=CHC_2H_7 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:1	$C_6H_{11}N=CHC(C_2H_5)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_3H_7N=CHC_4N_9-iso + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$C_3H_7N=CHCH(C_2H_7-iso)C_2H_4C_6H_5$ $C_3H_7N=CHC(C_2H_7-iso)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_3H_7N=CHC_4H_9-iso + CH_2=CHC_6H_4CH_3$ 1:2	$C_3H_7N=CHCH(C_2H_7-iso)(C_2H_4C_6H_4CH_3)_2$ $C_3H_7N=CHC(C_2H_7-iso)(C_2H_4C_6H_4CH_3)_2$
$C_3H_7N=CHC_2H_7-iso + CH_2=CHC_6H_5$ 1:1	$C_3H_7N=CHC(CH_3)_2C_2H_4C_6H_5$
$C_6H_{11}N=CHC_2H_7-iso + CH_2=CHC_6H_5$ 1:1	$C_6H_{11}N=CHC(CH_3)_2C_2H_4C_6H_5$
$C_3H_7N=CHC_2H_7-iso + CH_2=CHC_6H_4CH_3$ 1:1	$C_3H_7N=CHC(CH_3)_2C_2H_4C_6H_4CH_3$
$(CH_3)_2(N=CHC_2H_7-iso)_2 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$(CH_3)_2(N=CHC(CH_3)_2)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_6H_{11}N=CHCH_3 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:3	$C_6H_{11}N=CH(CH_2CH_2C_6H_5)_2$

<sup>1</sup> Смешанная проба с известным образцом не дает депрессии температуры плавления [1].

<sup>2</sup> Найдено %: N 15,46.  $C_{19}H_{22}N_4O_4$ . Вычислено %: N 15, 13.

<sup>3</sup> Попытки получить 2,4-ДФГ не привели к положительным результатам.

<sup>4</sup> Найдено %: N 14,30.  $C_{20}H_{24}N_4O_4$ . Вычислено %: N 14,58.

эпилиденциклогексиламина кислоты берется в 2 раза больше и смесь нагревается при 95—100° в течение 5—6 часов.

На примере N-2-(β-фенилэтил)изобутиленпропиламина показано, что гидролиз имина, не выделенного в индивидуальном виде, приводит к альдегиду с суммарным выходом 70,4% (вместо 58,9%).

Таблица 1

в присутствии натрия

Выход, %	Т. кип., °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. 24-ДНФГ, °С
					С	Н	N	С	Н	N	
71,1	192—194/2	—	1,5345	$C_{22}H_{29}N$	85,83	9,57	4,87	85,99	9,44	4,56	152 <sup>1</sup>
78,1	171—173/1	0,9532	1,5300	$C_{22}H_{29}N$	85,32	9,59	5,00	85,99	9,44	4,56	152 <sup>1</sup>
70,0	40 <sup>a</sup>	—	—	$C_{25}H_{33}N$	86,82	9,83	4,27	86,46	9,51	4,03	152 <sup>1</sup>
87,6	200—204/2	0,9652	1,5353	$C_{23}H_{31}N$	85,70	9,84	4,91	85,98	9,65	4,36	133 <sup>1</sup>
93,9	46 <sup>a</sup>	—	—	$C_{26}H_{35}N$	86,27	9,89	3,72	86,42	9,69	3,88	133 <sup>1</sup>
35,5	98—100/1	0,9094	1,4998	$C_{18}H_{25}N$	83,21	10,67	5,92	83,11	10,82	6,06	109 <sup>a</sup>
60,2	189—191/1	0,9850	1,5380	$C_{24}H_{33}N$	85,69	10,00	3,97	85,97	9,85	4,17	— <sup>3</sup>
33,0	116—118/1	0,9164	1,4973	$C_{17}H_{27}N$	83,33	11,25	5,48	83,26	11,01	5,72	85 <sup>a</sup>
60,6	199—200/1	0,9675	1,5330	$C_{26}H_{37}N$	80,52	14,41	5,17	80,61	14,06	5,32	— <sup>3</sup>
76,8	108—109/2	0,8969	1,4940	$C_{15}H_{23}N$	82,69	10,61	7,00	82,94	10,59	6,45	110 <sup>a</sup>
90,0	139—140/1	0,9264	1,5085	$C_{18}H_{27}N$	83,75	10,15	6,00	84,05	10,50	5,44	110 <sup>a</sup>
68,0	108—109/1	0,8901	1,4950	$C_{18}H_{25}N$	82,97	10,77	6,33	83,11	10,82	6,06	102 <sup>1</sup>
68,0	209—210/1	0,9774	1,5279	$C_{26}H_{36}N_2$	83,20	9,90	7,17	82,97	9,57	7,44	110 <sup>a</sup>
76,2	117 <sup>b</sup>	—	—	$C_{33}H_{39}N$	77,42	16,57	5,72	77,63	16,45	5,91	— <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Найдено %: N 15,62.  $C_{18}H_{26}N_4O_4$ . Вычислено %: N 15,77.<sup>a</sup> Смешанная проба с образцом опыта № 8 не дает депрессии температуры плавления.<sup>1</sup> Найдено %: N 15,08.  $C_{19}H_{22}N_4O_4$ . Вычислено %: N 15,13.<sup>b</sup> Температура плавления.

Индивидуальность полученных альдегидов показана на примере 2(п-метил (β-фенилэтил)изоамилиденальдегида при помощи хроматографа ЛХМ-8м (температура колонки 200°; остальные параметры те же, что и в вышеописанном). Подщелочением кислого слоя выделены первичные амины, выходы которых составляют 65—90%.

Таблица 2

Влияние соотношения имин—стирол на ход алкилирования

Исходный имин	Имин : стирол, моли	Выход продуктов, %	
		моноалкили- рования	диалкили- рования
$C_6H_{11}N=CHCH_2CH_3$	1:2	—	70,0
	1:1	36,8*	58,3
	2:1	53,4	36,6
$C_3H_7N=CHC_2H_5$	1:2	—	87,6
	1:2**	28,4	43,4
	1:1	49,0***	39,0
$C_3H_7N=CHCH_2CH(CH_3)_2$	1:2	35,5	60,2
	1:1	77,5	—

\* Моноалкилированный продукт: т. кип.  $139^\circ/2$  мм;  $d_4^{20}$  0,9487;  $n_D^{20}$  1,5154. Найдено %: С 83,72; Н 10,17; N 5,94.  $C_{17}H_{25}N$ . Вычислено %: С 83,95; Н 10,27; N 5,76. Т. пл. ДНФГ  $119^\circ$ .

\*\* Реакция осуществлена без растворителя.

\*\*\* Моноалкилированный продукт  $C_3H_7N=CHCH(C_2H_5)C_2H_4C_6H_5$ : т. кип.  $122-124^\circ/2$  мм;  $d_4^{20}$  0,9061;  $n_D^{20}$  1,4965; Найдено %: С 83,01; Н 10,52; N 6,49.  $C_{15}H_{23}N$ . Вычислено %: С 82,94; Н 10,59; N 6,53. Т. пл. ДНФГ  $90^\circ$ . Найдено %: N 15,17.  $C_{10}H_{20}N_4O_4$ . Вычислено %: N 15,73.

### Յ,Կ-ՇՀԱԳԵՑՎԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

#### XIV. ԱԳԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԿԻՆՈՒՄԸ ԱՅՏԻՎԱՑՎԱԾ ՕԼԵԻՆՆԵՐՈՎ ԼԱՏՐՈՒՄԻ ԼՆՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԸ

##### Հ. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ալկիլալդիմինների C-ալկիլումը ստորոլով և պ-վինիլ-սոռոտոլով, ալկալիական մետաղների կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ: Ցույց է տրված այս մեթոդի պրեպարատիվ նշանակությունը՝ իմինների միջոցով ալդեհիդների ալկիլման համար: Որպես N-ալկիլալդիմիններ օգտագործվել են քացախ և իզովալերիան ալդեհիդներից ստացված իմինները (աղ. 1):

Այս ալդիմինների ալկիլման ժամանակ իզոմերացման երևույթ չի նկատվել: Ցույց է տրված, որ իմին-ստորոլ հարաբերության փոփոխության միջոցով կարելի է ռեակցիան ուղղել ինչպես միալկիլված, այնպես էլ երկալկիլված արգասիքների ստացման կողմը (աղ.2):

Ալկիլալդիմինների ալկիլման ժամանակ ալկալիական մետաղների կատալիտիկ համեմատական ակտիվությունն արտահայտվում է այս վարդով՝  $Li < K < Na$ : Ալկիլված ալդիմինների թթվային հիդրոլիզի միջոցով ստացվել են համապատասխան տեղակալված ալդեհիդներ (աղ.3):

Таблица 3

## Алкилированные альдегиды

Исходный амин	Полученный альдегид	Выход, %	Т. кип., °С/мм.к	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл., 24-ДНФГ, °С
							С	Н	С	Н	
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N=CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CHO	80,3	171—172/1	—	—	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O	85,84	8,20	85,74	8,21	152
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHN=CHC(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CHO	77,7	171—172/1	—	—	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O	—	—	—	—	152
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N=CHCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CHO	88,1	90—91/1	0,9925	1,5082	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	81,37	8,61	81,48	8,64	119
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N=CHC(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CHO	91,4	181—182/1	1,0329	1,5458	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O	85,71	8,57	85,29	8,78	133
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	77,6	107—108/5	0,9452	1,5030	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	81,87	9,20	81,81	9,09	110
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	82,8	94—95/1	0,9607	1,4978	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	82,05	9,30	82,10	9,46	102
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	77,2	107—108/5	—	1,5030	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	—	—	—	—	110
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N=CHCH(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изо)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изо)CHO	72,7	102—104/2	0,9793	1,5080	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	82,23	9,16	82,10	9,47	109
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N=CHC(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изо)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изо)CHO	66,6	43*	—	—	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O	85,74	8,83	85,71	8,84	—
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N=CHCH(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изо)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изо)CHO	82,8	95/1	0,9474	1,5018	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	82,17	10,07	82,35	9,80	85
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N=CHC(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изо)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изо)CHO	83,7	188—191/1	1,0093	1,5422	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O	85,49	9,21	85,71	9,32	—
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N=CHC(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CHO	85,6	89*	—	—	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O	87,37	8,00	87,63	7,86	—

\* Т. пл. альдегида

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF  
 $\beta,\gamma$ -UNSATURATED AMINES. XIV

A. Ts. KAZARIAN and G. T. MARTIROSIAN

N-Alkyldimines have been subjected to C-alkylation by styrene and *p*-vinyltoluene in the presence of alkali metals as catalysts.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 494 (1972).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 20, 518 (1967).
3. E. J. Corey, A. Kazuo, J. Am. Chem. Soc., 91, 1429 (1969).
4. Th. Cuvigny, N. Henri, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 3976.