

УДК 542.952.53+547.253.3+547.281+547.288.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XVI. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЛЬДИМИНОВ ИЗОПРЕНОМ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. КАЗАРЯН и С. О. МИСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов (ВНИИПОЛИМЕР) (Ереван)

Поступило 17 XI 1972

Изучено алкилирование альдиминов изопреном в присутствии натрия. Показано, что в отличие от алкилирования аминов в этих случаях получается смесь ожидаемых продуктов, в которой превалирует продукт 1,4-присоединения. Показано также, что направление реакции находится в зависимости от строения имина. Обсуждается возможный химизм образования продуктов.

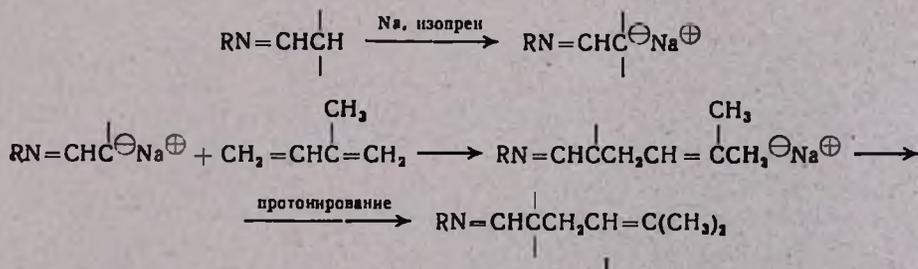
Табл. 5, библиограф. ссылок 7.

Нами было показано, что при взаимодействии альдиминов со стиролом и *n*-винилтолуолом в присутствии натрия имеет место исключительно реакция углерода алкилирования [1].

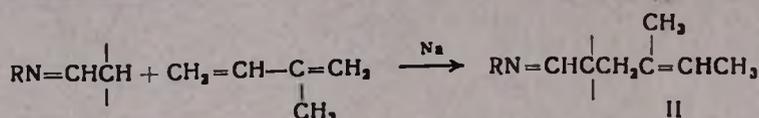
Настоящее сообщение посвящено алкилированию *N*-алкилальдиминов изопреном.

Показано, что *N*-алкилимины пропионового, масляного, изомаляного и изовалерианового альдегидов при взаимодействии с изопреном в среде бензола в присутствии натрия легко алкилируются и, в зависимости от строения имина и соотношения имина к изопрену, получают моно- и диалкилированные продукты (табл. 1).

Исходя из данных по алкилированию изопрена первичными и вторичными аминами [2,3], можно было ожидать, что в процессе будет иметь место исключительное образование иминов, содержащих 3-метилбутен-2-ильную группу (I):



С другой стороны, на основании данных по алкилированию алкилароматических соединений изопреном [4,5] следовало ожидать образования продуктов и обратного порядка присоединения (II):



В соответствии с этим, продукты диалкилирования должны были иметь строения III, IV, V:

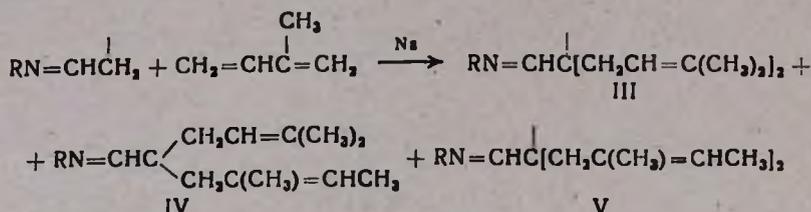


Таблица 1

Алкилирование альдеминнов

Исходные альдеминны	Соотношение имины к изо- прену, моли	Алкилированные имины, %	
		моноалкили- рованный	диалкили- рованный
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1:2	—	75,3
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1:1	39,5	35,3
"	1,5:1	54,1	35,2
"	1:2	—	73,5
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1:2	—	72,4
"	2:1	76,2	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1:1	62,5	—
"	1:2	32,5	62,6
"	1:3	17,9	64,7
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	1:1	77,2	—
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	1:1	82,8	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	1:2	56,0*	—

* Продукт алкилирования за счет обоих α-атомов водорода.

В схемах не приводятся продукты 1,2 и 4,3 присоединения, образование которых маловероятно из-за относительной стабильности первичных карбанионов по сравнению со вторичными и третичными. Отсутствие их в продуктах реакции нами доказано при помощи ИК спектроскопии (в спектрах не имеются полосы поглощения концевой винильной группы). Данные ГЖХ алкилированных иминов и соответствующих им альдегидов показывают, что в действительности имеет место образование продуктов 1,4 и 4,1 присоединения. Причем продукты нормального присоединения I и III получают в значительно больших количествах (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Данные хроматографического анализа моноалкилированных иминов и альдегидов

Алкилированные имины и альдегиды	Содержание, %		
	I	II	неидентифициро- ванные продукты
$C_3H_7N=CHCH(C_2H_5)C_2H_5$	83,2	9,03	4,35; 3,71
$O=CHCH(C_2H_5)C_2H_5$	86,6	7,28	6,10
$O=CH(CH_3)C_2H_5$ *	94,0	4,35	1,76
$O=CH(CH_3)C_2H_5$	92,0	4,20	3,10

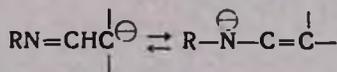
* Альдегид получен из α -(3-метилбутен-2-ил)бутилиденциклогексиланамина.

Таблица 3

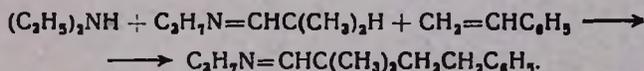
Данные хроматографического анализа диалкилированных иминов и альдегидов

Алкилированные имины и альдегиды	Содержание, %		
	III	IV	V
$C_3H_7N=CHC(C_2H_5)(C_2H_5)_2$	69,7	28,00	1,58
$O=CHC(C_2H_5)(C_2H_5)_2$	64,4	31,90	3,79
$C_3H_7N=CHC(CH_3)(C_2H_5)_2$	63,9	33,80	2,30
$O=CHC(CH_3)(C_2H_5)_2$	61,0	34,20	4,88
$C_3H_7N=CHC(C_2H_7-изо)(C_2H_5)_2$	71,4	22,30	6,28
$O=CHC(C_2H_7-изо)(C_2H_5)_2$	71,2	19,90	9,60
$O=CHC(CH_3)(C_2H_5)(CH_2CH_2C_6H_5)$	95,5	4,98	—

Избирательное присоединение в случае аминов и неизбирательность в случае алкилароматических соединений, по всей вероятности, можно объяснить сравнительной стабильностью алкил- и диалкиламидных анионов по сравнению с карбанионами. В случае иминов промежуточно образуются азааллильные анионы, которые находятся в равновесии с енамидным анионом:



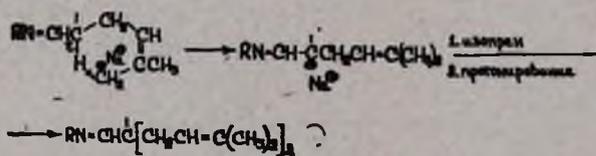
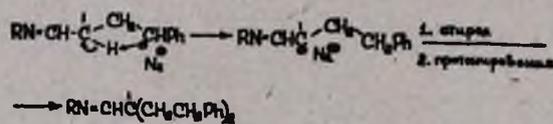
Исключительное образование продуктов С-алкилирования свидетельствует о том, что азааллильный анион намного реакционноспособнее, чем таутомерный ему амидный анион. В соответствии с этим, при взаимодействии эквимолекулярной смеси диэтиламина, изобутилиденпропиламина и стирола в присутствии натрия получается только алкилированный имин:



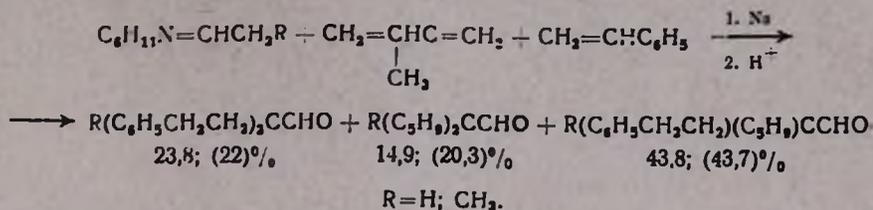
Сопоставление данных ГЖХ алкилированных изопреном иминов и соответствующих им альдегидов (табл. 2 и 3) с аналогичными данными для алкилароматических соединений [4] показывает, что в случае иминов реакция протекает более избирательно, что свидетельствует о большей стабильности азааллильных карбанионов.

Как это видно из данных табл. 2 и 3, доля 1,4-присоединения в продуктах моноалкилирования составляет около 90%, а в продуктах диалкилирования—60—65%. Этот факт побудил нас проверить методом ГЖХ и чистоту продуктов аминирования изопрена диметил- и диэтиламино, пиперидином и пропиламином. Оказалось, что во всех случаях, как это предполагалось ранее, получают исключительно продукты 1,4-присоединения [2].

Интересные данные получены при попытке осуществить дальнейшее алкилирование продуктов моноалкилирования с целью получения несимметричных и симметричных диалкилированных иминов. Полученные из N-бутилендициклогексиламина, N-изоамилиденпропиламина и стирила, а также изопрена продукты моноалкилирования в изученных нами условиях далее не алкилируются изопреном и стирилом. Тот факт, что взаимодействие иминов со стирилом или изопреном при соотношении реагентов 1:2 приводит почти во всех случаях к продуктам диалкилирования, а готовые моноалкилированные продукты в этих же условиях далее не реагируют с изопреном или стирилом, свидетельствует о том, что образование продуктов диалкилирования происходит по схеме, включающей внутримолекулярное протонирование по четырехчленному циклу в случае стирила и по шестичленному в случае изопрена.



Можно было полагать, что несимметрично диалкилированные имины и соответствующие им альдегиды удастся получить с выходом до 50% при взаимодействии эквимольной смеси алкилимина и двух различных ненасыщенных соединений, имеющих, приблизительно, одинаковую реакционную способность. Для подтверждения этого предположения пропилидендициклогексиламин и бутилидендициклогексиламин ввели во взаимодействие с эквимольной смесью изопрена и стирила. В результате была получена смесь ожидаемых диалкилированных альдегидов с явным преобладанием продуктов смешанного строения:



Отдельным опытом было показано, что изопрен и стирол в этой реакции в отличие от азоталкилирования [6] имеют, приблизительно, одинаковую реакционную способность.

Экспериментальная часть

Исходные имины перед опытом перегонялись и подвергались хроматографированию на хроматографе ЛХМ-8мД (газ-носитель—гелий, скорость—2,1 л/час, твердая фаза—хромотон Н, неподвижная фаза 10% ПДЭГС, длина колонки 2 м, температура 70—175°).

Алкилирование альдиминов изопреном в присутствии натрия. Смесь 0,1 моля ими́на, 0,1—0,3 моля изопрена, 50—100 мл абс. бензола и 0,05 г мелко нарезанного натрия при непрерывном перемешивании кипятилась в течение 3—4 час. После отгонки бензола продукты реакции подверглись вакуум-перегонке. Данные приведены в табл. 1 и 4. Кислотным гидролизом иминов 10%-ной серной кислотой получены алкилированные альдегиды. Данные приведены в табл. 5.

Имины и альдегиды хроматографировались на хроматографе ЛХМ-8мд (температура колонки 140—200°, остальные параметры те же, что и описанные выше). Данные приведены в табл. 2 и 3. 2,2,5-Триметилгексен-4-аль был получен и по [7]. Идентичность альдегидов, полученных обоими путями доказана хроматографически.

Алкилирование стирола эквимольной смесью N-изобутилиденпропиламина и диэтиламина. Смесь 7,9 г (0,07 моля) N-изобутилиденпропиламина, 5,1 г (0,07 моля) диэтиламина, 7,3 г (0,07 моля) стирола, 50 мл бензола и 0,1 г натрия кипятилась в течение 3—4 час. После отгонки бензола получено 12,8 г (84,2%) N-2-(β-фенилэтил)изобутилиденпропиламина с т. кип. 108—109°/2 мм; n_D^{20} 1,4940 [1].

Взаимодействие эквимольной смеси N-изобутилиденпропиламина, стирола и изопрена. Смесь 11,3 г (0,1 моля) N-изобутилиденпропиламина, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 6,8 г (0,1 моля) изопрена, 50 мл бензола и 0,1 г натрия кипятилась в течение 3 час. После отгонки бензола получено 7,2 г (39,8%) N-(3-метилбутен-2-ил)изобутилиденпропиламина с т. кип. 55—56°/2 мм; n_D^{20} 1,4490 и 9,3 г (42,8%) N-(β-фенилэтил)изобутилиденпропиламина с т. кип. 108—109°/2 мм; n_D^{20} 1,4940 [1].

Взаимодействие эквимольной смеси N-пропилиденциклогексиламина, стирола и изопрена. Смесь 32,6 г (0,235 моля) N-пропилиденциклогексиламина, 24,4 г (0,235 моля) стирола, 16 г (0,235 моля) изопрена, 60 мл бензола и 0,1 г мелко нарезанного натрия при перемешивании ки-

Продукты реакции	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}
$C_3H_7N=CHC(CH_3)(C_2H_5)_2$	97—100/2	0,8506
$C_3H_7N=CHCH(C_2H_5)C_2H_5$	87—89/8	0,8258
$C_3H_7N=CHC(C_2H_5)(C_2H_5)_2$	93—94/1	0,8571
$C_6H_{11}N=CHCH(C_2H_5)C_2H_5$	102—105/1,2	0,8606
$C_6H_{11}N=CHC(C_2H_5)(C_2H_5)_2$	131—133/1	0,8932
$C_3H_7N=CHCH(C_3H_7-iso)(C_2H_5)_2$	72—74/3	0,8286
$C_3H_7N=CHC(C_3H_7-iso)(C_2H_5)_2$	98—99/1	0,8956
$C_3H_7N=CHC(CH_3)_2C_2H_5$	55—56/2	0,8078
$C_6H_{11}N=CHC(CH_3)_2C_2H_5$	89—90,2	0,8586
$[(CH_2)N=CHC(CH_3)_2C_2H_5]_2$	152—154/4	0,8775

Таблица 4

Алкилированные иманы

п ²⁰ _D	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. 2,4-ДНФГ, °С
		С	Н	N	С	Н	N	
1,4738	C ₁₆ H ₂₉ N	82,03	12,56	5,94	81,70	12,34	5,95	108
1,4519	C ₁₂ H ₂₃ N	79,24	12,51	7,65	79,55	12,71	7,73	94
1,4760	C ₁₇ H ₃₀ N	82,07	12,25	5,48	82,25	12,09	5,64	118
1,4790	C ₁₅ H ₂₇ N	81,17	12,42	6,07	81,15	12,22	6,33	94
1,4910	C ₂₀ H ₃₅ N	82,83	12,25	4,71	83,04	12,11	4,84	118
1,4577	C ₁₃ H ₂₅ N	80,09	12,67	7,10	80,00	12,82	7,17	82
1,4790	C ₁₈ H ₃₃ N	82,19	12,41	5,23	82,12	12,54	5,32	89
1,4490	C ₁₂ H ₂₃ N	79,05	12,79	7,80	79,55	12,79	7,73	122
1,4720	C ₁₃ H ₂₇ N	81,40	12,11	6,31	81,44	12,21	6,33	122
1,4790	C ₂₀ H ₃₅ N	78,35	12,11	9,67	78,94	11,84	9,21	122

Таблица 5

Алкилированные альдегиды

Исходные имены	Альдегиды	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл., 2,4-ДНФг, °С	N, %	
							С	Н	С	Н		найденно	вычислено
C ₃ H ₇ N=CHC(CH ₃)(C ₅ H ₉) ₂	O=CHC(CH ₃)(C ₅ H ₉) ₂	71,0	74—76/2	0,8855	1,4704	C ₁₃ H ₂₂ O	79,90	11,40	80,41	11,34	108	15,35	14,97
C ₈ H ₁₁ N=CHC(C ₂ H ₅)H—C ₃ H ₇	O=CHCH(C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇)	55,7	54—59/5	0,8600	1,4440	C ₉ H ₁₆ O	77,32	11,23	77,14	11,42	94	17,27	17,50
C ₈ H ₁₁ N=CHC(C ₂ H ₅)(C ₅ H ₉) ₂	O=CHC(C ₂ H ₅)(C ₅ H ₉) ₂	65,7	93—94/2	0,8866	1,4720	C ₁₄ H ₂₄ O	80,61	11,44	80,77	11,54	118	14,26	14,43
C ₃ H ₇ N=CHCH(C ₂ H ₇ -изо)(C ₅ H ₉)	O=CHCH(C ₂ H ₇ -изо)(C ₅ H ₉)	56,0	63—65/6	0,8759	1,4480	C ₁₀ H ₁₈ O	78,09	11,62	77,92	11,68	82	16,56	16,76
C ₃ H ₇ N=CHC(C ₂ H ₇ -изо)(C ₅ H ₉) ₂	O=CHC(C ₂ H ₇ -изо)(C ₅ H ₉) ₂	79,1	94—96/2	0,8856	1,4768	C ₁₃ H ₂₂ O	81,32	11,43	81,03	11,71	89	13,72	13,94
C ₈ H ₁₁ N=CHC(CH ₃) ₂ (C ₅ H ₉)	O=CHC(CH ₃) ₂ (C ₅ H ₉)	80,0	169—170	0,8568	1,4398	C ₉ H ₁₆ O	76,89	12,00	77,14	11,43	122	17,80	17,50
C ₈ H ₁₁ N=CHC(CH ₃)(C ₅ H ₉)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ *	O=CHC(CH ₃)(C ₅ H ₉)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	43,8	125—128/2	0,9565	1,5124	C ₁₆ H ₂₂ O	83,65	9,27	83,48	9,56	83	13,77	13,59
C ₈ H ₁₁ N=CHC(C ₂ H ₅)(C ₅ H ₉)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ *	O=CHC(C ₂ H ₅)(C ₅ H ₉)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	43,7	138—140/2	0,9693	1,5130	C ₁₆ H ₂₄ O	83,47	10,17	83,60	9,93	111	13,07	13,21

* Подвергался гидролизу без выделения.

пятилась 3 часа. После отгонки бензола реакционная смесь подверглась гидролизу 10%-ной серной кислотой. Перегонкой получено: 6,8 г (14,9%) α, α -ди(3-метилбутен-2-ил)пропиональдегида с т. кип. 74—76°/2 мм; n_D^{20} 1,4704; 23,3 г (43,8%) α -(3-метилбутен-2-ил)- α -(β -фенилэтил)пропиональдегида с т. кип. 125—128°/2 мм; d_4^{20} 0,9565; n_D^{20} 1,5124. Найдено %: С 83,65; Н 9,27. $C_{16}H_{23}O$. Вычислено %: С 83,48; Н 9,56. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 83°. Найдено %: N 13,77. $C_{22}H_{23}N_4O_4$. Вычислено %: N 13,59; 15,1 г (23,8%) α, α -ди(β -фенилэтил)пропиональдегида с т. кип. 171—172°/1 мм [1].

Взаимодействие эквимольной смеси N-бутилиденциклогексилamina, стирола и изопрена. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 15,3 г (0,1 моля) N-бутилиденциклогексилamina, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 6,8 г (0,1 моля) изопрена, 50 мл бензола и 0,1 г мелко нарезанного натрия получено: 4,2 г (20,3%) α, α -ди(3-метилбутен-2-ил)масляного альдегида с т. кип. 93—94°/2 мм; n_D^{20} 1,4720; 10,7 г (43,7%) α -(3-метилбутен-2-ил)- α -(β -фенилэтил) масляного альдегида с т. кип. 138—140°/2 мм; d_4^{20} 0,9693; n_D^{20} 1,5130. Найдено %: С 83,47; Н 10,17. $C_{17}H_{24}O$. Вычислено %: С 83,60; Н 9,93. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 111°. Найдено %: N 13,07. $C_{23}H_{24}N_4O_4$. Вычислено %: N 13,21; 6,2 г (22%) α, α -ди(β -фенилэтил)-масляного альдегида с т. кип. 181—182°/1 мм; n_D^{20} 1,5458 [1].

Յ,Դ-ՉԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XVI. ԱԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄ ԻԶՈՊՐԵՆՈՎ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Չ. Ց. ՂԱԿԱՐՅԱՆ և Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N- ալկիլալդիմինների C ալկիլումը իզոպրենով, նատրիումի կատալիտիկ ֆանակոթյան ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն ամինների ալկիլման, այս դեպքում ստացվում է 1,4 և 4,1 միացման արգասիքների խառնուրդ, 1,4 միացման արգասիքի գերակշռությամբ: Ցույց է տրված, որ իմին—գիեն հարաբերության կարգավորումով կարելի է ռեակցիան ուղղել մոնո- կամ դիալկիլված արգասիքի առաջացման կողմը: Ալկիլված ալդիմինների թթվային հիդրոլիզով ստացվել են համապատասխան տեղակալված ալդեհիդները:

Քննարկվում է ալկիլման քիմիզմը:

THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XVI. THE ALKYLATION OF ALDIMINES BY ISOPRENE

G. T. MARTIROSIAN, H. Ts. KAZARIAN and S. O. MISSARIAN

The alkylation of aldimines by isoprene in the presence of sodium has been studied. Unlike of alkylation of amines a mixture of the ex-

pected products is obtained, in which the 1,4 addition product dominates. The course of the reaction is shown to be dependant upon the structure of the amine used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 18, 31 (1963).
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 4, 446 (1970).
4. M. Wayne Stalck, H. Pines, J. Org. Chem., 35, 415 (1970).
5. Wayne M. Stalck, H. Pines, J. Org. Chem., 35, 422 (1970).
6. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 999 (1972).
7. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. soc. chim. France, 1970, 11, 3976.