

УДК 547.253+3+547.281+547.288.2

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ α -МЕТИЛСТИРОЛА С N-АЛКИЛИМИНАМИ

А. Ц. КАЗАРЯН, Л. В. АСРАТЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 29 XI 1974

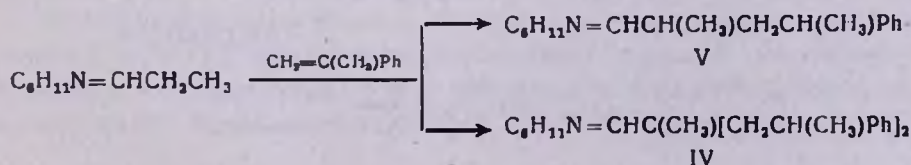
Изучено алкилирование N-пропилиден-, изобутилиден-, циклопентилиденциклогексиламинов и N-бензилиденбензиламина α -метилстиролом в присутствии натрия. Показано, что реакция протекает значительно труднее, чем со стиролом. Взаимодействие бензилиденбензиламина с α -метилстиролом приводит к 2,3,5-трифенил-3-метилпирролдину.

Библ. ссылок 4.

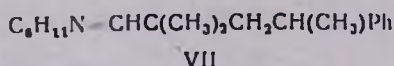
Катализируемое щелочными металлами C-алкилирование α -метилстиролом протекает весьма сложно [1,2]. В отличие от этого N-алкилирование происходит гладко и без побочных реакций [3].

Было интересно проверить поведение α -метилстирола в реакциях с иминами. С этой целью нами было изучено взаимодействие α -метилстирола с N-пропилиден- (I), N-изобутилиден- (II), N-циклопентилиденциклогексиламинами (III) и N-бензилиденбензиламином (IV) в присутствии каталитических количеств натрия. Как и следовало ожидать, реакции с α -метилстиролом протекают труднее, чем со стиролом, и для их завершения требуется нагревание реакционной смеси. Тем не менее и в этих случаях имеет место гладкое C-алкилирование с образованием соответствующих иминов.

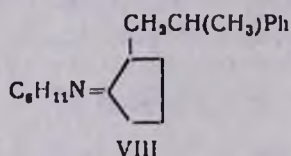
Так, при взаимодействии эквимольной смеси α -метилстирола и I образуются 62% продукта моноалкилирования и 5% диалкилирования. При соотношении имина и α -метилстирола 1:2 без нагревания реакционной смеси также в основном образуется продукт моноалкилирования (50%). Выход диалкилированного продукта составляет 11%. При осуществлении реакции при 100° в основном получается диалкилированный продукт (59%). Выход моноалкилированного продукта при этом составляет 11%.



Гладкое алкилирование имеет место и в случае II. В результате получается имин VII.

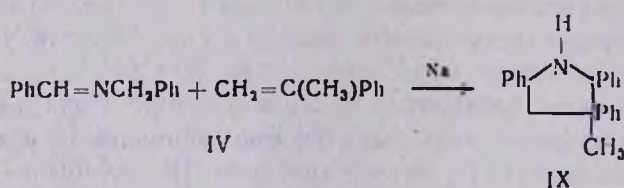


В случае III при соотношении ими́на и α -метилстирола, как 1:1, так и 1:2 получается лишь моноалкилированный продукт VIII с выходом 65—77%.

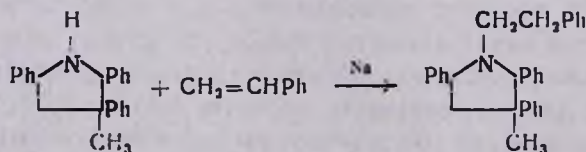


Кислотным гидролизом алкилированных ими́нов получены ожидаемые альдегиды и кетон с высокими выходами.

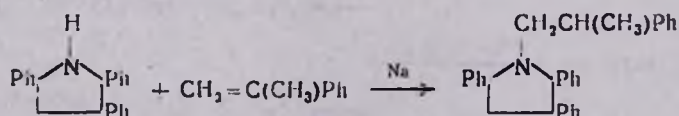
При взаимодействии α -метилстирола с IV, не имеющим α -водородных атомов в карбонильной части молекулы, получается продукт циклизации—2,3,5-трифенил-3-метилпирролидин с выходом 81% [4].



Дальнейшее N-алкилирование IX α -метилстиролом нам не удалось осуществить как изменением соотношения ими́н— α -метилстирол (1:2 и 1:3, нагревание 3—4 часа при 80°), так и непосредственным взаимодействием IX с α -метилстиролом (90—95°, 12—14 час.). В отличие от этого взаимодействие IX со стиролом (70—80°, 5—6 час.) приводит к продукту N-алкилирования с выходом 77%.



Интересно отметить, что в этих же условиях 2,3,5-трифенилпирролидин гладко алкилируется α -метилстиролом.



Экспериментальная часть

Алкилирование I α -метилстиролом. Смесь 13,9 г I, 11,8 г α -метилстирола, 0,1 г натрия нагревалась при 70—80° 6 час. После декантации с натрия перегонкой получено 16 г (62%) N-2-(β -фенилпропил)пропилиденциклогексиламина (V) с т. кип. 138—140°/1 мм, d_4^{20} 0,9594, n_D^{20} 1,5135. Найдено %: С 84,27; Н 10,62; N 5,17. $C_{18}H_{27}N$. Вычислено %: С 84,05; Н 10,51; N 5,44. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 76°. Получено также 1,1 г (5%) N-2,2-(β -фенилпропил)пропилиденциклогексиламина (VI) с т. кип. 200—203°/1 мм, d_4^{20} 1,0128, n_D^{20} 1,5364. Найдено %: С 86,11; Н 9,47; N 4,07. $C_{27}H_{37}N$. Вычислено %: С 86,40; Н 9,86; N 3,73. R, 0,83 (эфир: бензол, 1:12). Индивидуальность доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель — гелий, скорость 1,7—2,0 мл/час, длина колонки 1 м, температура 170—280°, твердая фаза ЦДЭГС 10%, на хроматоне Н).

При соотношении I и α -метилстирола 1:2, 100°, 15 час. VI получен с выходом 59%.

Алкилирование II α -метилстиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Смесь нагревалась при 90—95° 8 час. Из 10,7 г II, 8,26 г α -метилстирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия получено 9,2 г (48,6%) N-2-(β -фенилпропил)изобутилиденциклогексиламина (VII) с т. кип. 149—151°/2 мм, d_4^{20} 0,9428, n_D^{20} 1,5109. Найдено %: С 86,22; Н 9,72; N 4,17. $C_{19}H_{29}N$. Вычислено %: С 86,60; Н 9,03; N 4,36. Индивидуальность VII установлена аналогично V.

Алкилирование III α -метилстиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Смесь нагревалась при 70° 8 час. Из 11,55 г III, 8,26 г α -метилстирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия получено 15,2 г (76,7%) N- α -(β -фенилпропил)циклопентилиденциклогексиламина (VIII) с т. кип. 173—175°/2 мм, d_4^{20} 0,9889, n_D^{20} 1,5270. Найдено %: С 84,60; Н 10,40; N 5,12; $C_{20}H_{29}N$. Вычислено %: С 84,81; Н 10,24; N 4,94. Индивидуальность VIII доказана, как выше. При соотношении III и α -метилстирола 1:2 при 100—111°, 15 час. выход 70%.

Алкилирование IV α -метилстиролом. Смесь 19,5 г IV, 11,8 г α -метилстирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия нагревалась при перемешивании. При достижении температуры реакционной смеси ~110° начинается бурная реакция и температура быстро поднимается до 170°. После прекращения экзотермической реакции перегонкой получено 20,3 г (81%) 2,3,5-трифенил-3-метилпирролидина (IX) с т. кип. 222—223°/2 мм. Найдено %: С 87,84; Н 7,52; N 4,24. $C_{23}H_{23}N$. Вычислено %: С 88,17; Н 7,35; N 4,47. R, 0,81 (эфир: бензол 1:12). В ИК спектре обнаружена полоса поглощения в области 3300 см⁻¹, характерная для NH группы.

При осуществлении реакции при соотношении имина и α -метилстирола 1:2 также наблюдается экзотермическая реакция (температура реакционной смеси поднимается от 100 до 150°). Далее смесь перемешивается при 80° 14 час. Выход IX 55%.

1-(β-Фенилэтил)-2,3,5-трифенил-3-метилпирролидин. Смесь 11,9 г IX, 4 г стирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия нагревалась при перемешивании при 70—80° 6 час. После декантации с натрия перегонкой получено 12,3 г (77,3%) 1-(β-фенилэтил)-2,3,5-трифенил-3-метилпирролидина с т. кип. 257—260°/2 мм, n_D^{20} 1,6070. Найдено %: С 89,23; Н 8,12; N 3,17. $C_{32}H_{31}N$. Вычислено %: С 89,21; Н 7,43; N 3,35. R 0,9. (эфир/бензол, 1:12).

1-(β-Фенилпропил)-2,3,5-трифенилпирролидин. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 14,5 г 2,3,5-трифенилпирролидина, 5,9 г α-метилстирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия получено 15 г (73%) 1-(β-фенилпропил)-2,3,5-трифенилпирролидина с т. кип. 258—261°/2 мм, n_D^{20} 1,6088. Найдено %: С 89,12; Н 7,97; N 3,52. $C_{32}H_{31}N$. Вычислено %: С 89,21; Н 7,43; N 3,35. R, 0,89 (эфир/бензол 1:12).

Кислотный гидролиз алкилированных иминов. Смесь 0,1 моля алкилированного иминов и 100 мл 10% серной кислоты оставлена при комнатной температуре. На следующий день полученный альдегид экстрагирован эфиром. Из 9 г V получено 4,4 г (70,9%) α-(β-фенилпропил)пропиональдегида с т. кип. 86—88°/1 мм, d_4^{20} 0,9560, n_D^{20} 1,5042. Найдено %: С 81,62; Н 9,47. $C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: С 81,81; Н 9,09. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 76°. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения

в областях 1715 и 2700 cm^{-1} , характерные для $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H \end{array}$ группировки. Ин-

дивидуальность альдегидов доказана при помощи ГЖХ. Из 11,1 г VI получено 6,3 г (75,3%) α,α-ди(β-фенилпропил)пропиональдегида с т. кип. 183—185°/2 мм, d_4^{20} 1,0301, n_D^{20} 1,5450. Найдено %: С 85,92; Н 8,33. $C_{21}H_{26}O$. Вычислено %: С 85,71; Н 8,84. Из 13,5 г VII получено 8 г (85%) α-(β-фенилпропил)изомасляного альдегида с т. кип. 110°/5 мм, d_4^{20} 0,9543, n_D^{20} 1,5031. Найдено %: С 82,42; Н 9,32. $C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: С 82,11; Н 9,47. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 98°. Индивидуальность доказана, как выше. Из 12,8 г VIII получено 6,4 г (71%) α-(β-фенилпропил)циклопентанона с т. кип. 117—118°/1 мм; d_4^{20} 0,9636, n_D^{20} 1,5270. Найдено %: С 82,87; Н 8,78. $C_{14}H_{18}O$. Вычислено %: С 83,16; Н 9,91.

α-ՄԵԹԻԼՍԽԻՐՈՒԼ ՓՈԽԱԶԴԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ N-ԱԼԿԻԼԻՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է N-պրոպիլիդեն, N-իզոբուրիլիդեն, ցիկլոպենտիլիդեն ցիկլոհեքսիլամինների և բենզիլիդեն բենզիլամինի ալկիլումը α-մեթիլստիրոլով: Ցույց է տրվել, որ առաջին երեք դեպքերում տեղի է ունենում α-C-ալկիլում, իսկ բենզիլիդեն բենզիլամինի դեպքում՝ ներմուկեկուլյար ցիկլացում 2,3,5-տրիֆենիլ-3-մեթիլպիրոլիդին առաջացմամբ:

ON THE REACTION OF α -METHYLSTYRENE
WITH N-ALKYLIMINES

H. C. KAZARIAN, L. V. HASRATIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The alkylation of N-propylidene-, isobutylidene-, cyclopentylidene-cyclohexylamines and N-benzylidene-benzylamine by α -methylstyrene in the presence of sodium has been studied.

It has been shown that the reaction is more difficult compared to the case when styrene is used.

The interaction of benzylidenebenzylamine with α -methylstyrene gives 2,3,5-triphenyl-3-methylpyrrolidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Kobobieliski, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 79, 5820 (1957).
2. J. Shabtai, H. Pines, J. Org. Chem., 26, 4225 (1961).
3. Г. Т. Мартиросян, Л. В. Асратян, И. Г. Сохикян, Арм. хим. ж., 28, 472 (1975).
4. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, С. О. Мисарян, ДАН Арм. ССР, 4, 58 (1974).