

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.253.3+547.281+547.228.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-БЕНЗИЛАЛЬДИМИНОВ СО СТИРОЛОМ
В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ И КАЛИЯ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
продуктов, Ереван

Поступило 15 IV 1976

Показано, что при алкилировании N-бензилальдиминов стиролом в присутствии щелочных металлов образуются производные пирролидина.

Библ. ссылок 4.

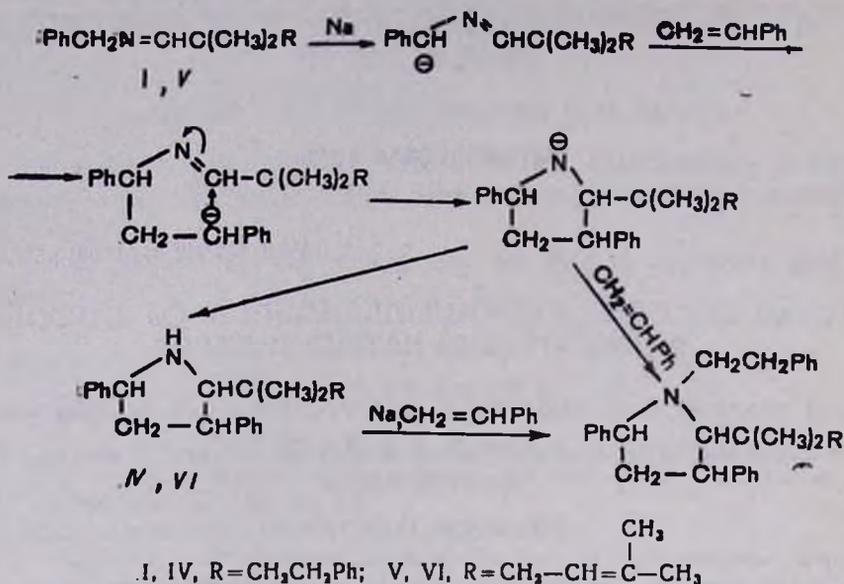
При нагревании N-бензил- α -(β -фенилэтил)изобутилиденамина (I) в присутствии калия имеет место имин-иминная изомеризация с образованием N-бензилиден-(2,2-диметил-4-фенил)бутиламина (II). В случае натрия реакция протекает глубже и в результате внутримолекулярной циклизации образуется 3,3-диметил-5,6-дифенилпиперидин (III) [1].

В обоих случаях реакция начинается с отрыва бензильного протона из аминной части молекулы, приводя к промежуточному азааллильному карбаниону.

При взаимодействии смеси I и стирола в присутствии натрия можно было ожидать образования производных пирролидина [2—4] или продуктов N-алкилирования III.

Оказалось, что при алкилировании I стиролом при мольном соотношении 1:1 в присутствии натрия или калия образуется 2-(1,1-диметил-3-фенил)пропил-3,5-дифенилпирролидин (IV) с выходами 83 и 72%, соответственно. Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии α -(3-метилбутен-2-ил)изобутилиденбензиламина (V) со стиролом. В результате реакции с 79% выходом получается 2-(1,1,4-триметилпентен-3-ил)-3,5-дифенилпирролидин (VI).

Алкилирование IV и VI стиролом приводит к ожидаемым N- β -фенилэтильным производным.



Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных продуктов показана при помощи ГЖХ на хроматографе «Цвет-2» (газ-носитель—азот, скорость 35—37 мл/мин, твердая фаза хроматон Н, неподвижная фаза 5% силиконовый эластомер SE-30, длина колонки 2 м, температура 250—300°).

α-(β-Фенилэтил)изобутилиденбензиламин (I). К 52,3 г (0,3 моля) *α-(β-фенилэтил)изомасляного альдегида* при перемешивании и охлаждении льдом (0—5°) в течение 2 час. медленно прикапывают 32,1 г (0,3 моля) бензиламина. Получено 66 г (86,3%) I с т. кип. 171°/3 мм, d_4^{20} 1,0827, n_D^{20} 1,5470. Найдено %: С 85,73; Н 8,60; N 4,87. C₁₉H₂₃N. Вычислено %: С 86,04; Н 8,68; N 5,29. R_f 0,67 (эфир: бензол, 3:8).

α-(3-Метилбутен-2-ил)изобутилиденбензиламин (V). Аналогично предыдущему из 43,3 г (0,309 моля) *α-(3-метилбутен-2-ил)изомасляного альдегида* и 33,1 г (0,309 моля) бензиламина получено 64,6 г (91%) V с т. кип. 121—122°/3 мм, d_4^{20} 1,0878, n_D^{20} 1,5110. Найдено %: С 84,27; Н 9,87; N 5,99. C₁₈H₂₃N. Вычислено %: С 83,84; Н 10,04; N 6,11. R_f 0,76 (эфир—бензол, 3:8).

2-(1,1-Диметил-3-фенил)пропил-3,5-дифенилпирролидин (IV). Смесь 13,25 г (0,05 моля) I, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 30 мл бензола и 0,05 г натрия нагревают при 75—80° 3—4 часа. Перегонкой получено 15,4 г (83%) IV с т. кип. 228—230°/1,5 мм, n_D^{20} 1,5798. Найдено %: С 87,40; Н 8,69; N 4,00. C₂₇H₃₁N. Вычислено %: С 87,80; Н 8,40; N 3,79. Гидрохлорид, т. пл. 84—85°. При обработке 10% H₂SO₄ и дальнейшем подщелочении IV без изменений возвращается обратно.

В аналогичных условиях в присутствии калия выход IV 72%, а без растворителя в присутствии натрия—74%.

N-(β-Фенилэтил)-2-(1,1-диметил-3-фенил)пропил-3,5-дифенилпирролидин (VII). Смесь 8 г (0,022 моля) IV, 2,2 г (0,022 моля) стирола, 0,05 г натрия и 0,05 г неозона «Д» нагревают при 120—130° 3 часа. Перегонкой получено 7,4 г (72,5%) VII с т. кип. 280—284°/1 мм, n_D^{20} 1,5949. Найдено %: С 88,42; Н 8,85; N 3,33. $C_{35}H_{39}N$. Вычислено %: С 88,79; Н 8,24; N 2,96.

2-(1,1,4-Триметилпентен-3-ил)-3,5-дифенилпирролидин (VI). Смесь 11,45 г (0,05 моля) V, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 0,05 г натрия и 0,05 г неозона «Д» нагревают до 140°. Температура смеси самопроизвольно поднимается до 165°. Перегонкой получено 13 г (78,7%) VI с т. кип. 212—214°/2 мм, d_4^{20} 0,9902, n_D^{20} 1,5540. Найдено %: С 86,44; Н 8,85; N 3,80. $C_{24}H_{31}N$. Вычислено %: С 86,48; Н 9,31; N 4,21.

N-(β-Фенилэтил)-2-(1,1,4-триметилпентен-3-ил)-3,5-дифенилпирролидин (VIII). Аналогично из 7,8 г (0,023 моля) VI, 2,3 г (0,023 моля) стирола, 0,05 г натрия и 0,05 г неозона «Д» получено 6,8 г (67,3%) VIII с т. кип. 257—260°/1 мм, n_D^{20} 1,5652. Найдено %: С 87,22; Н 9,12; N 3,06. $C_{30}H_{39}N$. Вычислено %: С 87,87; Н 8,92; N 3,20.

N-ԲԵՆԶԻԼԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ, Գ. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Исследованы взаимодействие N-бензилальдиминных производных со стиролом в присутствии калия и натрия в присутствии неозона «Д»: получено, что при нагревании, при взаимодействии с неозоном «Д» образуются N-бензилальдиминные производные.

INTERACTION OF N-BENZYLALDIMINES WITH STYRENE IN THE
PRESENCE OF METALLIC SODIUM AND POTASSIUM

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

The alkylation of N-benzylaldimines with styrene in the presence of alkali metals has been investigated. It has been shown that pirrolydine derivatives are found as a result of this reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, ДАН Арм.ССР, 62, 112 (1976).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, С. О. Мисарян, ДАН Арм.ССР, 58, 216 (1974).
3. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).
4. Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 318 (1976).