

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.592.53+547.253.3+547.281+547.288.2

АЛКИЛИРОВАНИЕ N-АЛКИЛАЛЬД- И КЕТИМИНОВ  
БУТАДИЕНОМ

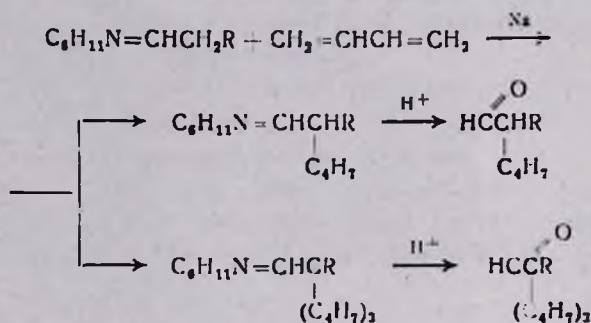
К. Дж. СААКЯН, А. Ц. КАЗАРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных  
продуктов, Ереван

Поступило 28 VII 1975

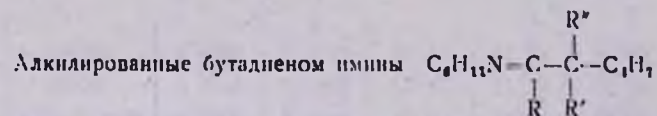
Нами было показано, что альд- и кетимины легко алкилируются  
стиролом, изопреном и  $\alpha$ -метилстиролом [1—4].

Настоящее сообщение посвящено алкилированию альд- и кетиминнов  
бутадиеном. Показано, что и в этом случае имеет место  $\alpha$ -С-алкилирова-  
ние с образованием ожидаемых иминов, кислотный гидролиз которых  
приводит к алкилированным альдегидам и кетонам (табл. 1,2).



Согласно хроматографическим данным, при алкилировании изобу-  
тилиденциклогексиламина получается индивидуальный продукт. При  
помощи ИК спектроскопии доказано, что он является продуктом 1,4-  
присоединения. В случае бутилиденциклогексиламина и 1-метилпропил-  
иленциклогексоиламина моноалкилированные имины и соответствующе  
им карбонильные соединения содержат в небольших количествах  
(2—7%) продукты 1,2-присоединения. В соответствии с этим продукты  
диалкилирования являются смесью трех изомеров, получающихся в  
соотношениях 19:4,5:1 для пропилиденциклогексиламина, 12,5:3:1 для  
бутилиденциклогексиламина, 15,6:3:1 для 1-метилпропилиденциклогек-  
силамина, а карбонильные соединения соответственно в соотношениях  
17:2:1, 16:2,5:1, 18:4:1.

Таблица 1

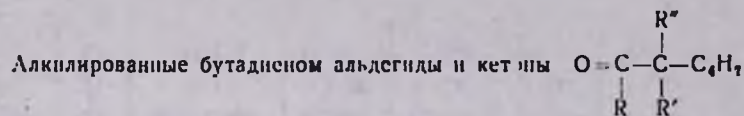


| Соотношение<br>имин/бу-<br>тадиен | R                             | R'                            | R''                           | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/ мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Найдено, % |       |      | Вычислено, % |       |      |
|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------|------------|------------|------------|-------|------|--------------|-------|------|
|                                   |                               |                               |                               |          |                    |            |            | C          | H     | N    | C            | H     | N    |
| 1:2*                              | H                             | CH <sub>3</sub>               | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> | 76       | 117—118/1          | 0,8879     | 1,4812     | 82,5       | 12,10 | 6,04 | 82,60        | 11,74 | 5,66 |
| 1:1                               | H                             | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 85       | 104—106/5          | 0,8723     | 1,4671     | 80,75      | 12,20 | 7,33 | 81,10        | 12,07 | 6,76 |
| 1:1**                             | H                             | H                             | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> | 55       | 126/21             | 0,8513     | 1,4600     | 80,80      | 11,54 | 7,54 | 81,10        | 12,02 | 6,76 |
|                                   | H                             | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> | 33       | 131—132/3          | 0,9082     | 1,4863     | 82,20      | 12,40 | 5,94 | 82,76        | 11,80 | 5,36 |
| 1:2                               | CH <sub>3</sub>               | H                             | CH <sub>3</sub>               | 34       | 98/1               | 0,8820     | 1,4749     | 81,42      | 12,30 | 6,34 | 81,16        | 12,08 | 6,76 |
|                                   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> | H                             | CH <sub>3</sub>               | 53       | 141/1,5            | 0,8872     | 1,4846     | 82,48      | 12,28 | 5,62 | 81,76        | 11,78 | 5,46 |

\* При соотношении 1:1 получается продукт с выходом 56%.

\*\* При соотношении 1:2 получается только дипродукт с выходом 75%.

Таблица 2



| R                             | R'                            | R''                           | Выход, % | Т. кип.,<br>°C <sub>пл.м.</sub> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |       | Вычислено, % |       | Т. пл.,<br>°C <sub>ДНФГ</sub> | N, %    |           |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------|-------|--------------|-------|-------------------------------|---------|-----------|
|                               |                               |                               |          |                                 |                              |                              | С          | Н     | С            | Н     |                               | найдено | вычислено |
| II                            | CH <sub>3</sub>               | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> | 67       | 91/11                           | 0,8817                       | 1,4506                       | 78,82      | 10,62 | 79,51        | 10,84 | 111                           | 16,20   | 16,19     |
| H                             | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 76       | 41—42/11                        | 0,8723                       | 1,4431                       | 76,44      | 11,30 | 76,19        | 11,11 | 124                           | 18,1    | 18,20     |
| H                             | H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 67       | 61/21                           | 0,8786                       | 1,4516                       | 75,40      | 11,00 | 76,19        | 11,11 | 133                           | 18,22   | 18,30     |
| II                            | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 73       | 113—114/26                      | 0,9368                       | 1,4681                       | 79,63      | 14,05 | 80,00        | 13,88 | 154                           | 15,37   | 15,50     |
| CH <sub>3</sub>               | H                             | CH <sub>3</sub>               | 63       | 86/70                           | 0,8418                       | 1,4334                       | 75,80      | 11,23 | 76,10        | 11,11 | —                             | —       | —         |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | II                            | CH <sub>3</sub>               | 70       | 128/33                          | 0,8669                       | 1,4549                       | 80,20      | 11,38 | 80,00        | 11,11 | —                             | —       | —         |

Надо полагать [5], что основным является продукт 1,4—1,4-присоединения.

### Экспериментальная часть

**Алкилирование *N*-циклогексил-альд- и кетиминов бутадиеном.** Через смесь 0,1 моля *N*-альд- или кетимина, 30 мл бензола и 0,1 г натрия при перемешивании и нагревании до 80° в течение 3—4 час. пропускают 0,1—0,2 моля сухого бутадиена. Ход реакции контролируется при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 32—33 мл/мин, твердая фаза—хроматон-Н, неподвижная фаза—10 % ПДЭГС, длина колонки 1000×3 мм, температура 150—250°).

После отгонки бензола перегонкой получают продукты реакции (табл. 1).

**Гидролиз алкилированных иминов.** Смесь 0,1 моля имиона и 120 мл 10% серной кислоты оставляют на ночь, затем эфиром отделяют органический слой и сушат над хлористым кальцием. После удаления растворителя перегонкой получают алкилированные альдегиды и кетоны (табл. 2).

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 26, 569 (1973).
3. Э. А. Григорян, А. Ц. Казарян, К. Е. Лусаряян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 304 (1974).
4. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).
5. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 815 (1975).