

УДК 547.253+547.281+547.288.2+547.333.31

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ *m*- и *p*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОВ
 С *N*-АЛКИЛИМИНАМИ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов,
 Ереван

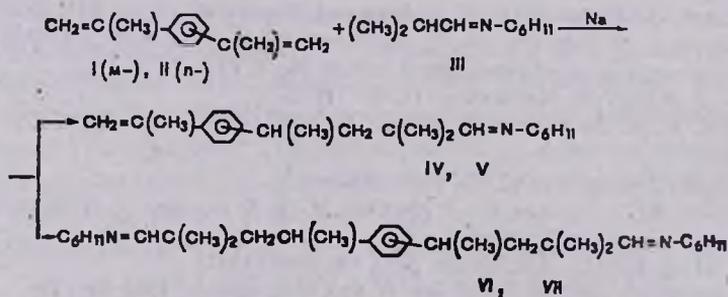
Поступило 23 VII 1975

Показано, что *m*- и *p*-дизизопренилбензолы (I и II) в присутствии каталитических количеств натрия гладко алкилируют *N*-изобутилиденциклогексиламин с образованием соответствующих продуктов моно- и диминирования. При взаимодействии же с *N*-бензилиденбензиламином имеет место образование производных пирролидина. Качественно оценена сравнительная реакционная способность I и II.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Недавно нами было установлено, что *m*- и *p*-дизизопренилбензолы (I и II) легко аминируются по одной или двум кратным связям [1].

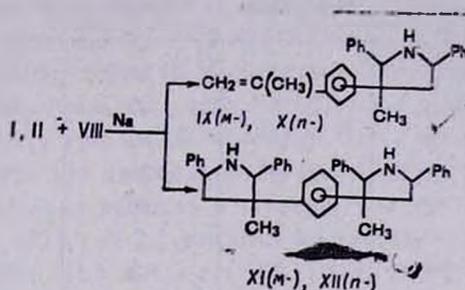
В настоящем сообщении на примере *N*-изобутилиденциклогексил-аминна (III) показано, что так же происходит иминирование I и II (табл. 1).



Кислотным гидролизом полученных иминов выделены ожидаемые альдегиды.

Исходя из состава продуктов конкурентного аминирования (пиперидином) и иминирования (с помощью III) эквимолярной смеси I и II показано, что в обоих случаях присоединение первой молекулы нуклеофила легче происходит к II, чем к I. В случае моноалкилированных продуктов дальнейшее аминирование и иминирование происходят легче у *m*-изомера. Этот факт согласуется с механизмом нуклеофильного присоединения.

Как и следовало ожидать из данных [2], взаимодействие I и II с *N*-бензилиденбензиламином (VIII) приводит к производным пирролидина, причем в зависимости от соотношения исходных продуктов удается направить реакцию в сторону образования изопропенилфенил-2,5-дифенил-3-метил-3-пирролидинов (IX и X) или бис-(2,5-дифенил-3-метил)-3-пирролидилбензолов (XI и XII).



Строение полученных производных пирролидина доказано при помощи ИК спектров и их неизменяемостью после подкисления и подщелачивания.

Экспериментальная часть

Взаимодействие I или II с *N*-изобутилиденциклогексиламином. Смесь 15,8 г (0,1 моля) I или II, 15,3—30,6 г (0,1—0,2 моля) III, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия нагревали при перемешивании. При достижении температуры реакционной смеси 110—120° началась экзотермическая реакция и температура поднялась до 150—160°. После прекращения самоподогревания реакционную смесь перемешивали при 110° от 0,5 до 3 час. Перегонкой получены моно- и диминированные продукты (табл. 1,2), индивидуальность которых доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40—60 мл/мин, размер колонки 2000×3 мм, температура 170—290°, неподвижная фаза ПДЭГС 10%, на хроматоне-Н).

ИК спектр, ν см⁻¹: —C=N— 1673—1680, а для продуктов моноиминирования, кроме того, —C(CH₃)=CH₂ 870, 1625, 3080.

Кислотный гидролиз иминов. Смесь 12,44 г (0,04 моля) IV или V, или 18,55 г (0,04 моля) VI или VII и 50—100 мл 10% H₂SO₄ нагревали при 70—80° 1—2 часа. Экстрагированием эфиром получены 2,2-диметил-4-(*m*- или *p*-изопропенилфенил)пентаналь-1 (XIII или XIV) и *m*- или *p*-бис-(1-аль-2,2-диметил)-4-пентилбензолы (XV или XVI). Получено: XIII—5,9 г (64,1%), XIV—8 г (87%), XV—6,9 г (57,5%), XVI—7,9 г (65,8%).

Индивидуальность всех альдегидов доказана ГЖХ. ИК спектр, ν см⁻¹: —CHO 1730, 2700, для моноальдегидов, кроме того, —C(CH₃)=CH₂ 870, 1625, 3080.

Взаимодействие эквимольной смеси I и II с пиперидином. Смесь 7,9 г (0,05 моля) I, 7,9 г (0,05 моля) II, 4,25 г (0,05 моля) пиперидина,

0,05 г неозола «Д» и 0,05 г натрия перемешивали 20 мин. Температура реакционной смеси за 5 мин. самопроизвольно поднялась до 52°.

Таблица 1
Взаимодействие I и II с N-алкиламидами

Изомер ДИБ	Исходный имин	Условия реакции		Выходы продуктов реакции, %	
		соотношение имин/ДИБ, моли	Продолжительность реакции, мин	моноимин	диимин
ж-	III	1:1 ^a	30	78,6	6,7
ж-	III	2:1 ^a	30	52,9	40,1
л-	III	1:1 ^a	30	81,8	—
л-	III	2:1 ^a	30	86,9	—
л-	III	2:1 ^b	180	43,7	44,6
ж-	VIII	1:1 ^a	60	71,5	7,2
ж-	VIII	2:1 ^a	60	20,0	61,3
л-	VIII	1:1 ^b	60	82,8	—
л-	VIII	1:1 ^г	60	61,7	11,1
л-	VIII	2:1 ^г	60	26,8	52,9

^a Температура самопроизвольно поднимается до 150—160°.

^b После прекращения экзотермической реакции смесь нагревали при 110° 3 час.

^в Температура самопроизвольно поднимается до 135°.

^г Температура самопроизвольно поднимается до 165—170°.

Таблица 2
Соединения, синтезированные впервые

Соединение	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Вычислено, %			Найдено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
IV	181—183/4	0,9262	1,5253	84,88	10,62	4,50	84,41	11,24	4,31
V	176—178,1/5	0,9198	1,5242	84,88	10,62	4,50	85,21	10,53	4,13
VI	225—228/1	0,9396	1,5156	82,76	11,21	6,03	82,61	11,49	5,75
VII	278—282/5	0,9355	1,5148	82,76	11,21	6,03	83,08	11,19	6,31
XIII	152—155/3	0,9518	1,5247	83,48	9,56	—	83,42	10,28	—
XIV	164—166/5	0,9448	1,5226	83,48	9,56	—	83,08	9,33	—
XV	188—191/3	0,9681	1,5072	79,47	9,93	—	79,90	10,18	—
XVI	198—202/3	0,9614	1,5046	79,47	9,93	—	80,14	10,69	—
X	235—237,1	—	1,6107	88,38	7,65	3,97	83,63	7,90	3,44
X	266—269/2	—	1,6092	88,38	7,65	3,97	87,59	8,06	4,13
XI	75—76*	—	—	87,59	7,29	5,11	87,66	7,64	5,39
XII	79—80*	—	—	87,59	7,29	5,11	87,61	8,04	5,34

* Т. пл. продукта.

Ход реакции, как и в последующих опытах, за исключением взаимодействия I и II с VIII, контролировался ГЖХ.

Получено: 2,3 г (19%) *m*-(β -N-пиперидилизопропил)- α -метилстирола (XVI) и 4,7 г (39%) *n*-(β -N-пиперидилизопропил)- α -метилстирола (XVIII).

Взаимодействие эквимольной смеси XVII и XVIII с пиперидином. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 12,15 г (0,05 моля) XIV, 12,15 г (0,05 моля) XV, 4,25 г (0,05 моля) пиперидина, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия получено 4,3 г (26%) *m*-бис-(β -N-пиперидилизопропил)бензола и 2,7 г (17%) *n*-бис-(β -N-пиперидилизопропил)бензола.

Взаимодействие эквимольной смеси I и II с III. Смесь 7,9 г (0,05 моля) I, 7,9 г (0,05 моля) II, 7,65 г (0,05 моля) III, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия перемешивалась при нагревании 30 мин. При нагревании до 110° начинается экзотермическая реакция и температура поднимается до 150°.

Получено: 1,6 г (10%) N-2,2-диметил-4-(*m*-изопроненилфенил)амилиденциклогексилamina (IV) и 4,5 г (29%) N-2,2-диметил-4-(*n*-изопроненилфенил)амилиденциклогексилamina (V) (табл. 2).

Взаимодействие эквимольной смеси IV и V с III. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 15,55 г (0,05 моля) IV, 15,55 г (0,05 моля) V, 7,65 г (0,05 моля) III, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия получено 3,9 г (17%) бис-N-2,2-диметил-4-(*m*-фенилен)амилиденциклогексилamina (VI) и 1,4 г (6%) бис-N-2,2-диметил-4-(*n*-фенилен)амилиденциклогексилamina (VII) (табл. 2).

Взаимодействие I или II с VIII. Смесь 15,8 г (0,1 моля) I или II, 19,5—39 г (0,1—0,2 моля) VIII, 0,1 г неозона «Д» и 0,1 г натрия нагревали при перемешивании 1 час. При нагревании до 80° начинается бурная экзотермическая реакция и температура поднимается до 135—170°. Перегонкой получены IX и X. На дне колбы остается темная масса, 2-кратной перекристаллизацией которой из спирта получены XI и XII (табл. 1,2).

Индивидуальность циклизированных продуктов доказана ТСХ и их изменчивостью при многочасовом кипячении с минеральными кислотами с последующим подщелочением.

ИК спектр, см^{-1} : ν_{NH} 1440, 3270, а для моноциклизированных продуктов также $\nu_{\text{C(CH}_3)_2\text{CH}_2}$ 890, 1630.

Վ- եվ պ-դիիդոպրոպենիլբենզոլների եվ N-Ալիլիլիտինների
ֆոնազդեցութեան ԿԱՍԻՆ

Լ. Վ. ՀԱՐԱԹՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԿԱՍՅԱՆ Ե Վ. Ք. ՄԱՐԻՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ Վ- և պ-դիիդոպրոպենիլբենզոլները նատրիումի կատալիտի քանակութունների ներկայությամբ ալիլիացնում են N-իզոպրոպիլիդենցիկլոհեքսիլամինը համապատասխան մոնո- և դիմիդինացման պրոդուկտների առաջացմամբ: Վ- և պ-դիիդոպրոպենիլբենզոլների և N-բենզիլի-

դենբենզիլամինի փոխազդեցությունից առաջանում են պիրրոլիդինի ածանցյալներ:

Մրցակցող ռեակցիաների մեթոդով որոշված է փնչպես մ- և պ-դիիզոպրոպենիլբենզոլների, այնպես էլ նրանց մոնոամինացման և մոնոմինացման պրոդուկտների հարաբերական ռեակցիոնունակությունը:

ON THE REACTION OF *m*- AND *p*-DIISOPROPENYL BENZENES WITH N-ALKYLIMINES

L. V. HASRATIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

It has been shown that *m*- and *p*-diisopropenyl benzenes in the presence of catalytic amounts of sodium uniformly alkylate N-isobutylidenecyclohexylamine to form corresponding products of mono- and dimerization. If the interaction occurs with N-benzylidenbenzylamine pyrrolidine derivatives are formed.

The comparative reactivities of the reagents and the products have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 551 (1975).
2. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).