

УДК 547.253.3+547.281+547.228.2

АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛ-N-ЦИКЛОПЕНТИЛИДЕН-  
 И N-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕНАМИНОВ  
 СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

А. Ц. ҚАЗАРЯН, С. О. МИСАРЯН, Л. В. ФЕВАЗОВА и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 8 XII 1976

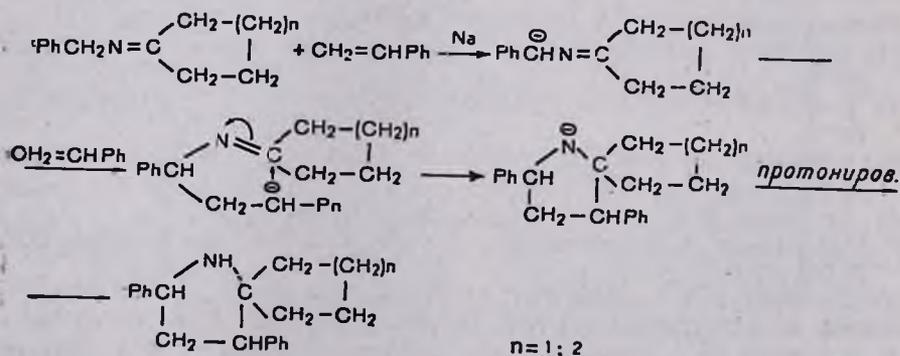
Изучено алкилирование N-бензил-N-циклопентилиден- и N-циклогексиденаминов стиролом в присутствии натрия.

Установлено, что при этом имеют место реакции α-С-алкилирования по циклопентильному и циклогексильному фрагментам, имин-иминной изомеризации, а также 3+2-циклоалкилирования с образованием соответствующих спиросоединений.

Библ. ссылок 3.

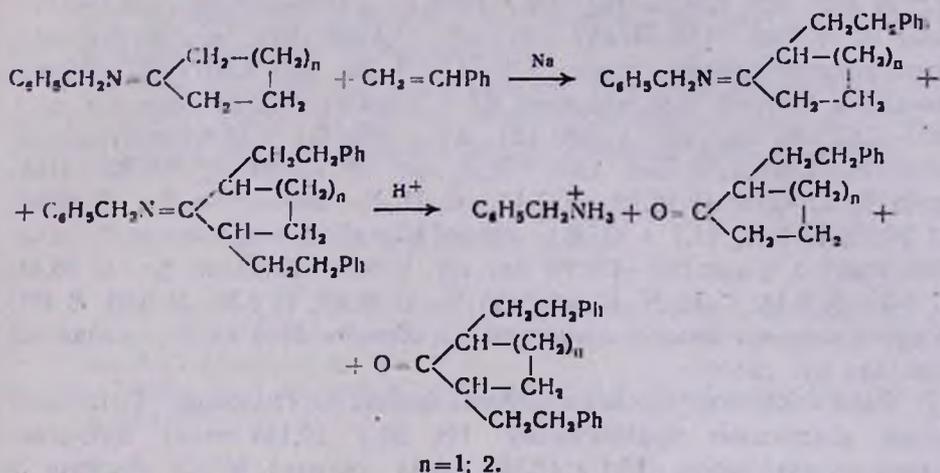
Недавно на примере N-замещенных иминов изомаляного альдегида было показано, что замена N-алкильной группы N-бензильной полностью меняет направление катализируемого щелочными металлами алкилирования стиролом. Благодаря наличию подвижных бензильных атомов водорода при этом происходит анионное 3+2-циклоприсоединение с образованием производных пирролидина [1].

По аналогии с этим следовало ожидать образования спиросоединений при взаимодействии N-бензил-N-циклопентилиден- и N-циклогексиденаминов со стиролом по схеме.

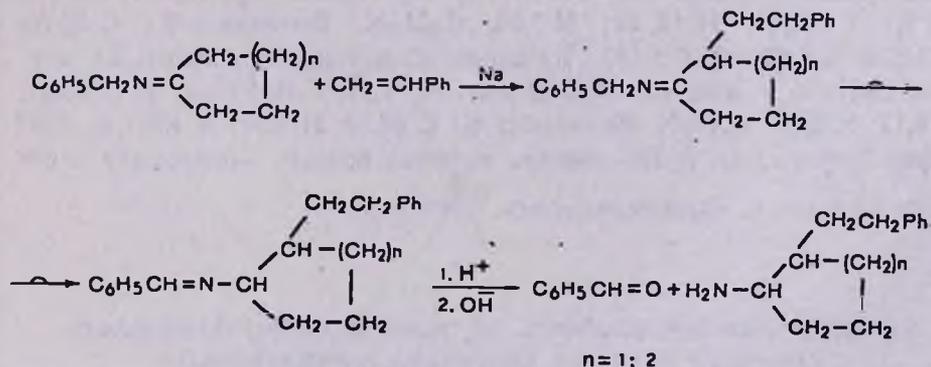


И действительно, в результате реакции нами были получены спиро [3,5-дифенилпирролидин-2,1'-циклопентан] и спиро [3,5-дифенилпирролидин-2,1'-циклогексан] с выходами 25 и 47%, соответственно.

В отличие от *N*-бензил-*N*-изобутилиденамина в этих случаях имеет место и обычное  $\alpha$ -С-алкилирование, о чем свидетельствует наличие  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)циклопентанона (30%),  $\alpha, \alpha'$ -ди-( $\beta$ -фенилэтил)циклопентанона (6%),  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)циклогексанона (9,3%),  $\alpha, \alpha'$ -ди-( $\beta$ -фенилэтил)циклогексанона (6,3%) и бензиламина (36,3 и 5%) в продуктах кислотного гидролиза полученных иминов.



При этом нами выделен также бензальдегид (4—13,4%),  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)циклопентил- (10,4%) и  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)циклогексиламин (18,4%), образование которых представляется через прототропную имин-иминную изомеризацию продуктов нормального  $\alpha$ -С-алкилирования.



### Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных продуктов доказана 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 200—350°).

**Взаимодействие N-циклопентилиденбензиламина со стиролом**  
 Смесь 29,4 г (0,17 моля) N-циклопентилиденбензиламина, 17,7 г (0,17 моля) стирола, 60 мл бензола и 0,05 г натрия кипятили 3—4 часа. После удаления бензола перегонкой получено 40,2 г вещества с т. кип. 190—235°/3 мм, которое подвергли гидролизу 10% серной кислотой и экстрагировали эфиром. Получено 0,7 г (4%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 мм;  $n_D^{20}$  1,5455 [2], 9,6 г (30%)  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)циклопентанона с т. кип. 110—114°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5250 [3],  $\alpha, \alpha'$ -ди( $\beta$ -фенилэтил)циклопентанона с т. кип. 175—179°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5611 [3]. Подщелочением кислого слоя получено 6,6 г (36,3%) бензиламина с т. кип. 180—182°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,5400 [2], 2,3 г (10,4%)  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)циклопентиламина с т. кип. 155—160°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,5320;  $d_4^{20}$  0,9783. Найдено %: С 82,68; Н 10,22; N 7,17.  $C_{13}H_{19}N$ . Вычислено %: С 82,54; Н 10,05; N 7,40, 11,7 г (25%) спиро[3,5-дифенилпирролидин-2,1'-циклопентан] с т. кип. 192—195°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5830. Найдено %: С 86,44; Н 8,72; N 5,17.  $C_{20}H_{23}N$ . Вычислено %: С 86,64; Н 8,30; N 5,03. В ИК спектре имеются полосы поглощения в области 3300  $cm^{-1}$ , характерные для NH связи.

**Взаимодействие циклогексилбензиламина со стиролом.** Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 29 г (0,155 моля) циклогексилбензиламина, 16,1 г (0,155 моля) стирола, 60 мл бензола и 0,05 г натрия получено 2,2 г (13,4%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 мм, 2,9 г (9,4%)  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)циклогексанона с т. кип. 148—151°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5300 [3], 1,5 г (6,5%)  $\alpha, \alpha'$ -ди( $\beta$ -фенилэтил)циклогексанона с т. кип. 209—221°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5570 [3], 0,83 г (5%) бензиламина с т. кип. 184°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,5440, 5,8 г (18,4%)  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)циклогексиламина с т. кип. 136—141°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5389;  $d_4^{20}$  0,9817. Найдено %: С 82,52; Н 10,61; N 7,05,  $C_{14}H_{21}N$ . Вычислено %: С 82,76; Н 10,36; N 6,89 и 21,6 г (47,8%) спиро[3,5-дифенилпирролидин-2,1'-циклогексан]а с т. кип. 195—203°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5763. Найдено %: С 86,32; Н 8,17; N 5,02.  $C_{21}H_{26}N$ . Вычислено %: С 86,59; Н 8,59; N 4,81;  $R_f$  0,63 (эфир-бензол, 1:5). В ИК спектре имеются полосы поглощения в области 3300  $cm^{-1}$ , характерные для >NH связи.

**N-ԲԵՆԶԻԼ-N-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԻԼԻԴԵՆ- ԵՎ N-ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԻԼԻԴԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՎ ԵՍՏԻՐՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

Ն. Յ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ, Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ Ե Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-բենզիլ-N-ցիկլոպենտիլիդեն- և N-ցիկլոհեքսիլիդենամինների ալկիլումը ստիրոլով նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ տեղի է ունենում  $\alpha$ -C-ալկիլում ցիկլոպենտիլային և ցիկլոհեքսիլային ֆրագմենտների կողմում, իսկին-իմինային իզոմերում, ինչպես նաև ցիկլոալկիլում համապատասխան սպիրոմիացոթյունների առաջացմամբ:

ALKYLATION OF N-BENZYL-N-CYCLOPENTYLIDENE-  
AND N-CYCLOHEXYLIDENAMINES WITH STYRENE.  
IN THE PRESENCE OF SODIUMH. Ts. KAZARIAN, S. O. MISSARIAN, L. V. REVAZOVA  
and G. T. MARTIROSSIAN

The alkylation of N-benzyl-N-cyclopentylidene and N-cyclohexylidenedamines with styrene has been studied.

It has been shown that  $\alpha$ -C-alkylation takes place at the cyclopentyl and cyclohexyl sites, as well as imine-imine isomerization and 3 + 2-cycloalkylation with the formation of corresponding spirocompounds.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 29, 938 (1976).
2. А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров, Лабораторные работы в органическом практикуме, 1974, М., Изд. «Химия», стр. 85, 91.
3. Э. А. Григорян, А. Ц. Казарян, К. С. Лусарорян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 304 (1974).