

УДК 547.253.3 + 547.281 + 547.288.2

## АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛАЛЬДИМИНОВ СТИРОЛОМ

А. Ц. КАЗАРЯН, С. О. МИСАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский медицинский институт

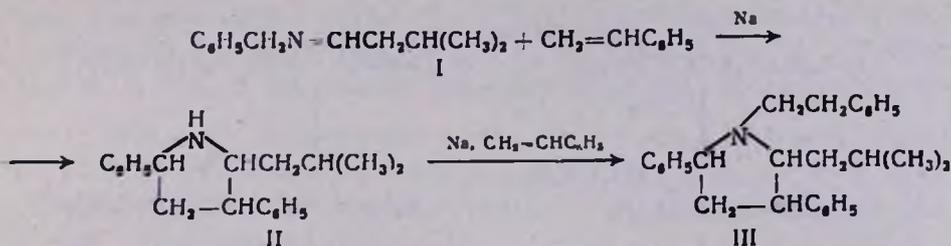
Поступило 6 VI 1977

Изучено алкилирование этилиден-, пропилиден-, бутилиден- и изоамилиденбензиламинов стиролом в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что при этом имеет место в основном «3+2»-циклоалкилирование с образованием соответствующих производных пирролидина. В зависимости от строения исходного имина, соотношения компонентов и условий реакции имеют место также  $\alpha$ -С-алкилирование, N-алкилирование полученных пирролидинов и имин-иминовая изомеризация. Библ. ссылок 6.

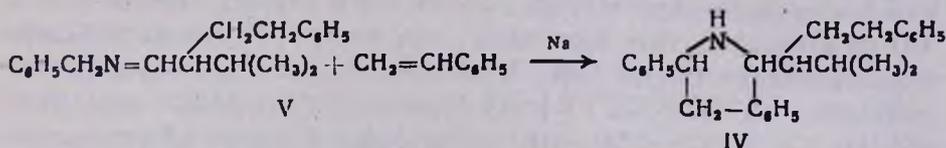
В ряде работ по взаимодействию N-алкилальд- и кетиминов со стиролом и сопряженными диенами в присутствии каталитических количеств щелочных металлов было установлено, что в процессе имеет место  $\alpha$ -С-алкилирование по карбонильной части молекулы [1—3]. На примере взаимодействия N-бензилпиобутилиденамина со стиролом было показано, что замена N-алкильной группы N-бензильной полностью изменяет направление реакции в сторону анионного «3+2»-циклоприсоединения с образованием 2-изопропил-3,5-дифенилпирролидина [4].

Настоящее сообщение посвящено дальнейшему изучению этой реакции на примерах N-бензалиминов изовалерианового, масляного, пропионового и уксусного альдегидов.

Показано, что взаимодействие эквимольной смеси N-изоамилиденбензиламина (I) со стиролом в бензоле в присутствии каталитических количеств натрия приводит к 2-изобутил-3,5-дифенилпирролидину (II) (60%). Наряду с II получен также более высококипящий продукт, который, по данным элементного анализа, является аддуктом одного моля I с двумя молями стирола (32%). Можно было предположить, что имеет место N-алкилирование II стиролом, т. е. этот продукт является N-( $\beta$ -фенилэтил)-2-изобутил-3,5-дифенилпирролидином (III). В соответствии с этим в ИК спектре III отсутствует полоса поглощения в области  $3300 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\text{>NH}$  связи.



Так как в результате первоначального  $\alpha$ -С-алкилирования I с последующим «3+2»-циклоприсоединением мог образоваться изомерный III 2-[ $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)]изобутил-3,5-дифенилпирролидин (IV), то нами был синтезирован  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)изоамилиденбензиламин (V) (75%), не идентичный III.



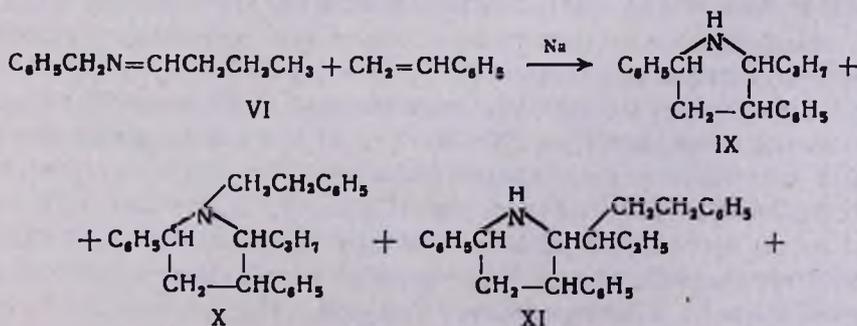
При взаимодействии I со стиролом при соотношении 1:2 II и III получаются с выходами 23 и 40%, соответственно.

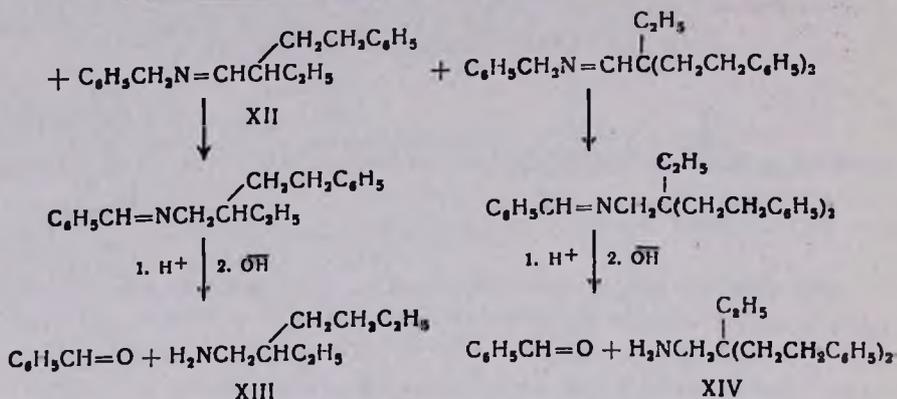
Картина значительно осложняется при переходе к N-бутилиден- (VI), пропилиден- (VII) и этилиденбензиламинам (VIII).

В случае VI нами выделено: 62% 2-пропил-3,5-дифенилпирролидина (IX) и 16% высококипящего продукта, по ТСХ являющегося смесью N-( $\beta$ -фенилэтил)-2-пропил-3,5-дифенилпирролидина (X) и 2-[ $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)]пропил-3,5-дифенилпирролидина (XI).

X синтезирован также взаимодействием IX со стиролом (41%), а XI—взаимодействием  $\alpha$ -( $\beta$ -фенилэтил)бутилиденбензиламина (XII) со стиролом (81%). Взаимодействием VI со стиролом (1:2) получены IX (12%), X (14%) и XI (22%).

Следует отметить, что из продуктов гидролиза реакции наряду с производными пирролидина нами выделены также 5—8% бензальдегида, 8% 2-( $\beta$ -фенилэтил)бутиламина (XIII) и 13% 2,2-ди( $\beta$ -фенилэтил)бутиламина (XIV), образование которых свидетельствует об  $\alpha$ -С-алкилировании VI и ионно-ионной изомеризации алкилированных продуктов.





Аналогичная картина имеет место и в случае взаимодействия VII со стиролом. При этом нами получено: 18% 2-этил-3,5-дифенилпирролидина (XV), 14% N-(β-фенилэтил)-2-этил-3,5-дифенилпирролидина (XVI), 6% 2-[α-(β-фенилэтил)-3,5-дифенилпирролидина (XVII), 47% 2-[α,α-ди(β-фенил)этил]-3,5-дифенилпирролидина (XVIII), 3% 2-метил-4-фенилбутиламина (XIX), 9% 2-метил-2-(β-фенилэтил)-4-фенилбутиламина (XX) и 5% бензальдегида. XVI, XVII и XVIII нами получены также взаимодействием XV, α-(β-фенилэтил)пропилиденбензиламина (XXI) и α,α-ди(β-фенилэтил)пропилиденбензиламина (XXII) со стиролом с выходами 53, 61 и 67%, соответственно.

При взаимодействии VIII со стиролом получается смесь, из которой нам не удалось выделить индивидуальные продукты.

### Экспериментальная часть

Имны IV, XII, XXI и XXII получены по [5]. IV (85%), т. кип. 197—200°/5 мм,  $d_4^{20}$  0,9790,  $n_D^{20}$  1,5462. Найдено %: С 86,23; Н 8,77; N 5,34.  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$ . Вычислено %: С 86,02; Н 8,96; N 5,01. XII (76%), т. кип. 175—176°/2 мм,  $d_4^{20}$  0,9820,  $n_D^{20}$  1,5489. Найдено %: С 86,17; Н 8,72; N 5,41.  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}$ . Вычислено %: С 86,03; Н 8,68; N 5,68. XXI, (74%), т. кип. 180—184°/5 мм,  $d_4^{20}$  0,9865,  $n_D^{20}$  1,5540. Найдено %: С 86,32; Н 8,17; N 5,26.  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}$ . Вычислено %: С 86,05; Н 8,36; N 5,57. XXII (81%), т. кип. 253—255°/4,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5728. Найдено %: С 87,57; Н 8,23; N 4,13.  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}$ . Вычислено %: С 87,88; Н 8,16; N 3,95.

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена ГЖХ на хроматографе «Цвет-2» (газ-носитель—азот, скорость 35—37 мл/мин, твердая фаза—5% силиконовый эластомер SE-30, длина колонки 2 м, температура 200—350°) и ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (ч.д.а.), проявитель—йод.

*Взаимодействие I со стиролом.* Смесь 17,5 г (0,1 моля) I, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 40 мл бензола и 0,1 г натрия кипятится 2—3 часа. После удаления бензола продукт реакции обрабатывается 150 мл 10% серной кислоты и экстрагируется эфиром. Подщелочением кислого

слоя получено 16,8 г (60%) II с т. кип. 192—195°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5585. Найдено %: С 85,59; Н 9,22; N 4,92.  $C_{20}H_{25}N$ . Вычислено %: С 86,02; Н 8,96; N 5,01. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300  $cm^{-1}$ , характерные для >NH связи. Получено также 6,2 г (32%) III с т. кип. 237—240°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5715. Найдено %: С 87,43; Н 8,72; N 3,26.  $C_{28}H_{33}N$ . Вычислено %: С 87,73; Н 8,61; N 3,65.  $R_f$  0,80 (эфир—бензол, 1:3).

2-[ $\alpha$ -( $\beta$ -Фенилэтил)]изобутил-3,5-дифенилпирролидин (IV). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 14 г (0,05 моля) V, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 30 мл бензола и 0,05 г натрия получено 13,6 г (76%) IV с т. кип. 250—252°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5730. Найдено %: С 87,62; Н 8,42; N 3,92.  $C_{28}H_{33}N$ . Вычислено %: С 87,73; Н 8,61; N 3,65.  $R_f$  0,88 (эфир—бензол, 1:3). В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300  $cm^{-1}$ .

Взаимодействие VI со стиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 16,1 г (0,1 моля) VI, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 40 мл бензола и 0,1 г натрия получено 16,4 г (62%) IX с т. кип. 175—180°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5635. Найдено %: С 85,81; Н 8,97; N 5,11.  $C_{19}H_{23}N$ . Вычислено %: С 86,03; Н 8,68; N 5,28. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300  $cm^{-1}$ . Получено также 3 г (16%) смеси X и XI, перегнавшейся при 230—250°/2 мм,  $R_f$  0,83 и 0,75 (эфир—бензол, 1:3). 1,5 г (8%) XIII с т. кип. 107—108°/10 мм,  $d_4^{20}$  0,9217,  $n_D^{20}$  1,5180. Найдено %: С 80,97; Н 11,12; N 8,08. М 176 (по титрации)  $C_{12}H_{19}N$ . Вычислено %: С 80,03; Н 8,68; N 7,91. М 177 и выделено 0,64 г (6%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5455 [6].

При осуществлении реакции VI со стиролом (соотношение 1:2) получено: IX (12%); X (14%); XI (22%); XIV (13%), т. кип. 205—207°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5588. Найдено %: С 85,27; Н 9,82; N 4,44. М 280,5.  $C_{20}H_{27}N$ . Вычислено %: С 85,41; Н 9,61; N 4,98. М 281. Выделено 10% бензальдегида.

2-[ $\alpha$ -( $\beta$ -Фенилэтил)]пропил-3,5-дифенилпирролидин (XI). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 8 г (0,03 моля) XII, 3,1 г (0,03 моля) стирола, 25 мл бензола и 0,05 г натрия получено 9 г (81%) XI с т. кип. 236—240°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5795. Найдено %: С 87,46; Н 8,67; N 4,11.  $C_{27}H_{31}N$ . Вычислено %: С 87,80; Н 8,40; N 3,79.  $R_f$  0,75 (эфир—бензол, 1:3). В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300  $cm^{-1}$ .

*N*-( $\beta$ -Фенилэтил)-2-пропил-3,5-дифенилпирролидин (X). Смесь 10,6 г (0,04 моля) IX, 4,2 г (0,04 моля) стирола, 0,02 г натрия и 0,02 г неозона «Д» нагревалась при 135—150° 3—4 часа. После декантации с натрия перегонкой получено 6,1 г (40%) X с т. кип. 231—237°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5728. Найдено %: С 87,53; Н 8,77; N 4,02.  $C_{27}H_{31}N$ . Вычислено %: С 87,80; Н 8,40; N 3,79.  $R_f$  0,83 (эфир—бензол, 1:3).

Взаимодействие VII со стиролом. Опыт проведен аналогично I. Из 14,7 г (0,1 моля) VII, 10,4 г (0,1 моля) стирола, 40 мл бензола и

0,05 г натрия получено 4,5 г (18%) XV (т. кип. 182—187°/4 мм,  $d_4^{20}$  0,9972,  $n_D^{20}$  1,5690. Найдено %: С 85,75; Н 8,12; N 5,87.  $C_{18}H_{21}N$ . Вычислено %: С 86,05; Н 8,36; N 5,58), 2,5 г (15%) XVI (т. кип. 220—225°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5785. Найдено %: С 87,48; Н 7,92; N 4,20.  $C_{26}H_{29}N$ . Вычислено %: С 87,88; Н 8,16; N 3,95.  $R_f$  0,83, эфир—бензол, 1:3), 1,1 г (6%) XVII (т. кип. 242—246°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5846. Найдено %: С 88,14; Н 8,37; N 3,45.  $C_{26}H_{29}N$ . Вычислено %: С 87,88; Н 8,16; N 3,95.  $R_f$  0,88, эфир—бензол, 1:3), 7,2 г (47%) XVIII (т. кип. 297—298°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5945. Найдено %: С 89,05; Н 8,27; N 3,32.  $C_{34}H_{37}N$ . Вычислено %: С 88,88; Н 8,06; N 3,05.  $R_f$  0,89, эфир—бензол, 1:3), 0,5 г (3%) XIX (т. кип. 101—104°/10 мм,  $d_4^{20}$  0,9297,  $n_D^{20}$  1,5190. Найдено %: С 81,23; Н 10,12; N 8,84. М 162,3.  $C_{11}H_{17}N$ . Вычислено %: С 80,99; Н 10,43; N 8,58; М 163), 0,7 г (9%) XX (т. кип. 186—188°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5520. Найдено %: С 85,12; Н 9,74; N 5,51, М 266.  $C_{19}H_{25}N$ . Вычислено %: С 85,39; Н 9,36; N 5,24. М 267) и 0,53 г (5%) бензальдегида.

2-[ $\alpha$ -( $\beta$ -Фенилэтил)]этил-3,5-дифенилпирролидин (XVII). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 15,1 г (0,06 моля) XXI, 6,3 г (0,06 моля) стирола, 30 мл бензола и 0,05 г натрия получено: 0,3 г (5%) бензальдегида (т. кип. 73°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5450), 0,686 г (6%)  $\alpha$ -ди( $\beta$ -фенилэтил)пропиональдегида (т. кип. 171—172° [1]), 0,32 г (5%) бензиламина (т. кип. 90°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,5440 [6]), 0,2 г (3%) XIX (т. кип. 101—104°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5190), 13 г (60,6%) XVII (т. кип. 242—246°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5846,  $R_f$  0,88, эфир—бензол 1:3, в ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300  $cm^{-1}$ ).

2-[ $\alpha$ , $\alpha$ -ди( $\beta$ -Фенилэтил)]этил-3,5-дифенилпирролидин (XVIII). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 17,75 г (0,05 моля) XXII, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 30 мл бензола и 0,05 г натрия получено 0,44 г (8%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5447, 1,2 г (10%) XX с т. кип. 186—188°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5552, и 15,4 г (67%) XVIII с т. кип. 297—298°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5945,  $R_f$  0,89, эфир—бензол, 1:3. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300  $cm^{-1}$ .

*N*-( $\beta$ -Фенилэтил)-2-этил-3,5-дифенилпирролидин (XVI). Смесь 7,5 г (0,03 моля) XV, 3,1 г (0,03 моля) стирола, 0,05 г натрия и 0,05 г неозона. «Д» нагревалась при 135—145° 3—4 часа. После декантации с натрия перегонкой получено 5,5 г (53%) XVI с т. кип. 220—225°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5785,  $R_f$  0,83, эфир—бензол, 1:3.

Взаимодействие VIII со стиролом. Опыт проведен аналогично I. Из 10,6 г (0,07 моля) VIII, 7,8 г (0,07 моля) стирола, 40 мл бензола и 0,05 г натрия получено 13,7 г продукта, перегнавшегося при 89—291°/3 мм.

## N-ԲԵՆԶԻԼԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ

Հ. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էթիլիդեն-, պրոպիլիդեն-, բուտիլիդեն- և իզոամիլիդենբենզիլամինների ալկիլումը ստիրոլով՝ կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ հիմնականում տեղի է ունենում «3+2» ցիկլոալկիլում՝ համապատասխան պիրրոլիդինի ածանցյալների առաջացմամբ: Կախված ելային իմինի կառուցվածքից, կոմպոնենտների հարաբերությունից և ռեակցիայի պայմաններից տեղի են ունենում նաև  $\alpha$ -C-ալկիլում, ստացված պիրրոլիդինների N-ալկիլում և իմինիմինային իզոմերում:

## ALKYLATION OF N-BENZYLALDIMINES WITH STYRENE

H. Ts. KAZARIAN, S. O. MISSARIAN, E. A. GRIGORIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

Alkylation of ethylidene, propylidene, butylidene and isoamylidene benzylamines with styrene in the presence of catalytic amounts of metallic sodium has been carried out.

It has been shown that mainly „3 + 2“-cycloalkylation takes place forming the corresponding pyrrolidine derivatives.  $\alpha$ -C-alkylation, N-alkylation of the pyrrolidines formed and imineimine isomerization also occur depending on the initial imine structure, the ratio of the components and reaction conditions.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хпм. ж., 25, 861 (1972).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Минасян, Арм. хим. ж., 28, 569 (1975).
3. Э. А. Григорян, А. Ц. Казарян, К. С. Лусарарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 304 (1974).
4. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Минасян, Арм. хим. ж., 29, 938 (1976).
5. K. N. Campbell, A. H. Sommers, B. K. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 66, 82 (1944).
6. А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабсров, Лабораторные работы работы в органическом практикуме, М., Изд. «Химия», 1974, стр. 85.