ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 12, 1979

УДК 547.233.3+547.222+547.538.41

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА С ХЛОРИСТЫМ БЕНЗИЛОМ И СТИРОЛОМ В ДВУХФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. НАЗАРЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 6 VI 1979

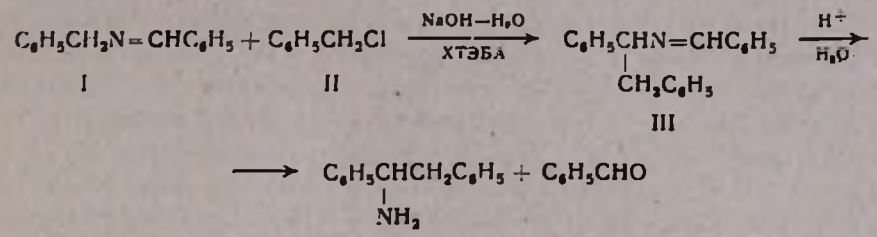
Взаимодействие N-бензилиденбензиламина с хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе приводит к образованию продукта моноалкилирования—N-бензилиден-1,2-дифенилэтиламина с выходом до 95%. Аналогичная реакция со стиролом протекает в диполярном растворителе—диметилсульфоксиде, с образованием продукта анионного 3+2-циклоприсоединения—2,3,5-трифенилпирролидина (выход до 84%). При циклоприсоединении N-бензилиденбензиламина со стиролом в присутствии каталитических количеств едкого натра в среде диметилсульфоксида выход 2,3,5-трифенилпирролидина составляет 88%.

Табл. 1, библ. ссылок 3.

Известно, что двухфазный каталитический метод алкилирования распространяется на относительно «кислые» СН-кислоты с $pK_a \leqslant 22$ [1]. Учитывая наличие подвижных атомов водорода в молекуле N-бензилиденбензиламина (I), можно было ожидать, что в двухфазной каталитической системе удастся осуществить отрыв протона от СН-кислоты с последующим алкилированием электрофильными агентами.

В соответствии с этим нами показано, что взаимодействие эквимольных количеств I и хлористого бензила (II) в присутствии избытка 50% водного раствора едкого натра и 4 мол. % хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА) при 25° приводит к продукту моноалкилирования у метиленового атома углерода I—N-бензилиден-1,2-дифенилэтиламину, с выходом до 40% (табл.). Следует отметить, что в отсутствие ХТЭБА образования III не наблюдается как при 25°, так и при 60°. Применение 2-кратного мольного избытка II повышает выход III до 78%. Повышение температуры взаимодействия до 80° не приводит к увеличению выхода III. Попытка получить продукт диалкилирования I использованием 4-кратного мольного избытка II не увенчалась успехом, при этом наблюдается небольшое понижение выхода III. К аналогичному результату приводит введение бензола в реакционную смесь. Однако добавка диполярного растворителя—диметилсульфоксида (ДМСО), повышает выход III до

95%. Образования диалкилированного продукта не наблюдается также при взаимодействии III с 2-кратным избытком II, что, по-видимому, можно объяснить меньшей кислотностью α-С-Н связи в III по сравнению с I.



Индивидуальность III установлена при помощи ГЖХ, состав и строение—элементным анализом, ИК и ПМР спектроскопией, а также химическим путем: кислотный гидролиз III приводит к ожидаемым 1,2-дифенилэтиламину (86% [2]) и бензальдегиду (78%).

Таблица

Взаимодействие I с II в двухфазной каталитической системе

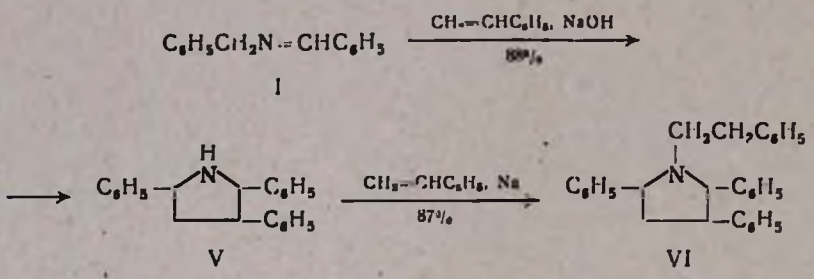
Мольное соотношение I и II	1:1	1:1	1:2	1:2	1:2	1:4	1:2	1:2	1:2
Растворитель	—	—	—	—	—	—	бензол	ДМСО	
Температура взаимодействия, °С	25	25	25	60	60	60	60	60	80
Продолжительность взаимодействия, *час*	3	6	6	3	6	3	3	3	3
Выход III, %	22	40	78	73	78	69	60	95	71

Ранее было показано, что взаимодействие эквимольных количеств I и стирола (IV) в присутствии натрия приводит к продукту анионного 3+2-циклоприсоединения—2,3,5-трифенилпирролидину (V, [3]). При использовании избытка IV в условиях реакции получается также продукт N-алкилирования V—N-(2′-фенилэтил)-2,3,5-трифенилпирролидин (VI). Учитывая факт взаимодействия I с II, нами сделана попытка осуществить реакцию циклоприсоединения I и IV в двухфазной каталитической системе. Однако опыты показали, что при 25 и 60° в бензоле и без растворителя как при эквимольном соотношении реагентов, так и при 2-кратном мольном избытке IV образования V не наблюдается. Последний получается лишь при проведении реакции в ДМСО. Найдено, что 3 часовое нагревание I с 2-кратным избытком IV в присутствии каталитических количеств ХТЭБА и избытка 50% раствора едкого натра в среде ДМСО при 60° в двухфазной каталитической системе приводит к образованию V с выходом 84%. При проведении опыта в отсутствие ХТЭБА выход V составляет 71%.

Строение V доказано идентификацией по ГЖХ с заведомым образцом, полученным по [3], сравнением с физико-химическими константа-

ми и ИК спектром заведомого образца, устойчивостью к 3-часовому нагреванию при 90° с избытком 10% серной кислоты и, кроме того, химическим путем: показано, что 3-часовое перемешивание эквимольной смеси V и IV в бензоле в присутствии каталитических количеств натрия при 80° приводит к образованию VI с выходом 87% [3].

Исходя из механизма образования V [3] нетрудно заметить, что для реакции анионного циклоприсоединения I и IV требуются лишь каталитические количества основного агента—едкого натра. В соответствии с этим показано, что при осуществлении реакции I с 2-кратным избытком IV в присутствии каталитических количеств едкого натра (60°, 3 часа) выход V достигает 88%. Отдельными опытами показано, что удаление из реакционной смеси как ДМСО, так и едкого натра исключает образование V. Следует также отметить, что как в условиях реакции, так и при взаимодействии V с 2-кратным избытком IV в присутствии каталитических количеств едкого натра образования VI не происходит.



Экспериментальная часть

Взаимодействие I с II и IV в двухфазной каталитической системе. Смесь 9,75 *г* (0,05 моля) I, 0,05—0,2 моля II или IV, 0,45 *г* (0,002 моля) ХТЭБА, 15 *мл* 50% раствора едкого натра (и 15 *мл* растворителя) перемешивали при 25—80° 3—6 час. (табл.). Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после отгонки эфира перегонкой в вакууме выделили III или V.

III, т. кип. 172—173°/1 *мм*, т. пл. 54° (из этилового спирта). Найдено %: C 88,27; H 6,72; N 4,67. Вычислено %: C 88,42; H 6,95; N 4,91. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1673 (C=N). ПМР спектр, м. д.: 3,2 (CH_2), 4,4 (CH), 7,8 (N=CH), 7,3 (C_6H_5).

V, т. кип. 216°/2 *мм*, т. пл. 70° (из этилового спирта) [3]. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1580, 3300 (NH).

Взаимодействие I с IV в присутствии каталитических количеств едкого натра. Смесь 9,75 *г* (0,05 моля) I, 10,4 *г* (0.1 моля) IV, 0,5 *г* едкого натра в 15 *мл* ДМСО перемешивали при 60° 3 часа. Перегонкой в вакууме выделили V.

Кислотный гидролиз III. Смесь 14,25 *г* (0,05 моля) III и 100 *мл* 10% раствора серной кислоты нагревали при 90° 3 часа, органический слой экстрагировали эфиром, перегонкой выделили бензальдегид (идентифи-

цировали с заведомым образцом по ГЖХ). Водный слой обработали 5-кратным мольным избытком насыщенного раствора едкого кали, экстрагировали эфиром, перегонкой выделили 1,2-дифенилэтиламин, индивидуальность которого доказали методом ГЖХ. Т. кип. 1,2-дифенилэтиламина 121°/1 *мм*, d_4^{15} 1,086 [2]. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1612, 3390 (NH).

Взаимодействие V с IV. Смесь 6,0 *г* (0,02 моля) V, 2,1 *г* (0,02 моля) IV, 0,02 *г* натрия, 0,02 *г* неозона «Д» в 10 *мл* бензола перемешивали при 80° 3 часа. Перегонкой в вакууме выделили 7,0 *г* (87%) VI, т. кип. 258°/1 *мм* [3], вязкая жидкость, т. пл. гидрохлорида 214° [3].

N-ԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶԻԼ ՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ ԵՐԿՖԱԶ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

Ա. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ ԵՎ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

N-Բենզիլիդենբենզիլամինի փոխազդեցությունը բենզիլ քլորիդի հետ երկֆազ կատալիտիկ սիստեմում բերում է մոնոալկիլման արգասիքի՝ N-բենզիլիդենզիլամինի առաջացմանը մինչև 95% ելքով։ Համանման ռեակցիան ստիրոլի հետ ընթանում է երկբևեռ լուծիչում՝ դիմեթիլսուլֆօքսիդում, առաջացնելով անիոնային 3+2-ցիկլոմիացման արգասիք—2,3,5-տրիֆենիլպիրոլիդին (ելքը մինչև 84%)։ N-Բենզիլիդենբենզիլամինի և ստիրոլի ցիկլոմիացումը նատրիումի հիդրօքսիդի կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ դիմեթիլսուլֆօքսիդի միջավայրում իրականացնելիս 2,3,5-տրիֆենիլպիրոլիդինի ելքը կազմում է 88%։

THE INTERACTION OF N-BENZYLIDENEBENZYLAMINE WITH BENZYL CHLORIDE AND STYRENE IN A TWO-PHASE CATALYTIC SYSTEM

A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. NAZARIAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The reaction of N-benzylidenebenzylamine with benzyl chloride in a two-phase catalytic system leads to a monoalkylation product, viz. N-benzylidene-1,2-diphenyl ethyl amine in a yield up to 95%. A similar reaction occurs with styrene in a dipolar dimethyl sulphoxide solvent to give a product of anionic 3 + 2-cycloaddition, viz. 2,3,5-triphenyl pyrroqidine in a yield of 84%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Макоша,* Усп. хим., 46, 2174 (1977).
2. Словарь орг. соед., под ред. И. Хейльброна и Г. М. Бэнбери, ИЛ, М., 1949, т. 1, стр. 1028.
3. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян. С. О. Мисарян,* ДАН Арм. ССР, 58, 216 (1975).