

УДК 547.233.3+547.298.1+547.528.141

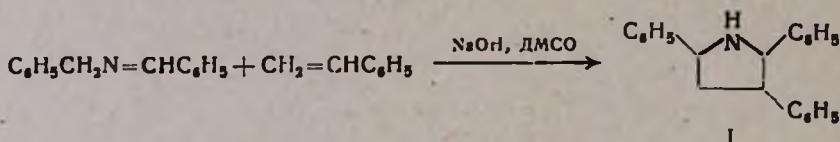
АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА и N,N-ДИАЛКИЛАМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 II 1980

Недавно нами было установлено [1], что N-бензилиденбензиламин в присутствии каталитических количеств едкого натра в апротонном дипольном растворителе—диметилсульфоксиде (ДМСО), легко подвергается аннионному 3+2-циклоприсоединению с образованием 2,3,5-трифенилпирролидина (I).



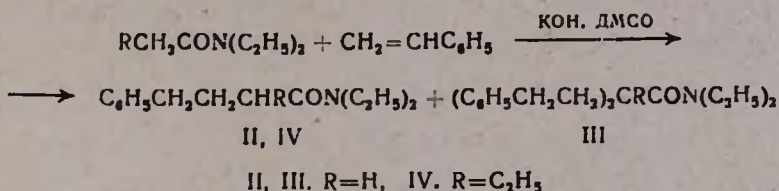
С целью выяснения роли растворителя в этой реакции в настоящей работе изучена зависимость между выходом 2,3,5-трифенилпирролидина и дипольным моментом растворителя (в ряду исследованных растворителей значения дипольных моментов изменялись в интервале 0—5,5 D).

Оказалось, что максимальный выход I (93%) получается при использовании растворителя с наибольшим значением дипольного момента — гексаметилфосфортриамида (ГМФТА, μ_D 5.5). Далее следуют 1-метил-2-пирролидон — 89% (μ_D 4.1), ДМСО — 88% ([1], μ_D 3.9) и N,N-диметилацетамид — 84% (μ_D 3.8). При применении тетрагидрофурана (μ_D 1.7) и бензола ([1], μ_D 0.0) образования I не наблюдается.

Из вышесказанного можно заключить, что циклоалкилирование N-бензилиденбензиламина и стирола происходит лишь при высоких значениях дипольного момента растворителя.

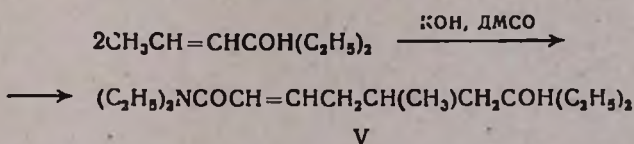
Следует отметить, что при замене едкого натра более основным едким кали в ДМСО выход I повышается до 91%, а при использовании гидроокиси лития циклоприсоединения не происходит. Еще большее значение выхода I (96%) наблюдается при осуществлении реакции в присутствии избытка едкого кали в среде ДМСО (суперосновная среда [2]).

На основании последнего результата нами изучено алкилирование N,N-диэтиламидов уксусной и масляной кислот стиролом в суперосновной среде. Установлено, что в случае N,N-диэтилацетамида получают моно- и ди- α -С-алкилированные продукты с суммарным выходом 67% (27% N,N-диэтиламида 4-фенилмасляной кислоты (II), [3] и 40% N,N-диэтиламида 2-(2'-фенилэтил)-4-фенилмасляной кислоты (III), [3]), причем суммарный выход продуктов алкилирования значительно уступает полученному для N,N-диметилацетамида.



Учитывая большую электродонорность этильных групп в N,N-диэтилацетамиде по сравнению с метильными в N,N-диметилацетамиде, можно заключить, что по мере уменьшения стабильности α -С-карбаниона выход продуктов реакции снижается. В подтверждение этому установлено, что в случае N,N-диэтиламида масляной кислоты (в молекуле которой α -С-карбанион дестабилизируется также наличием соседней этильной группы) образования диалкилированного продукта не наблюдается, а выход моноалкилированного—N,N-диэтиламида 2-этил-4-фенилмасляной кислоты (IV) [4], составляет 40%.

Изучена также димеризация N,N-диэтиламида кротоновой кислоты в суперосновной среде. Установлено, что при этом выход бис-N,N-диэтиламида 5-метил-2-гептендиовой кислоты (V) намного ниже (31%), чем в случае применения каталитических количеств натрия [5].



В аналогичных условиях N,N-диэтиламид метакриловой кислоты не подвергается циклодимеризации [5]. Этот факт можно объяснить меньшей основностью едкого кали по сравнению с натрием, из-за чего металлизирования исходного амида кислоты не происходит.

Экспериментальная часть

Алкилирование N-бензилиденбензиламина стиролом в присутствии каталитических количеств гидроокисей щелочных металлов. Смесь 0,05 моля N-бензилиденбензиламина, 0,1 моля стирола, 0,5 г едкого натра (или 0,7 г едкого кали, или 0,3 г гидроокиси лития) в 15 мл растворителя перемешивали при 60° 3 часа. Перегонкой в вакууме выделили

1, которое идентифицировали по ГЖХ с заведомыми образцами. Физико-химические константы I—V приведены в [3—5].

Алкилирование N-бензилиденбензиламина и N,N-дизамещенных амидов карбоновых кислот стиролом в суперосновной среде. Смесь 0,05 моля субстрата, 0,1 моля стирола, 5,0 г едкого кали в 15 мл ДМСО перемешивали при 60 (N-бензилиденбензиламин) или 120° (в остальных случаях) 3 часа. Перегонкой в вакууме выделили I—V.

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ—8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50—60 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 200—280°, неподвижная фаза—апиезон L на хромосорбе W.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
2. Б. А. Трофимов, Тезисы докладов VI Всесоюзн. научн. конференции по химии ацетилена и его производных, Баку, 1979, стр. 3.
3. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
4. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 771 (1976).
5. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм.ССР, 66, 156 (1978).