

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА С 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОМ В ДВУХФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Поступило 23 I 1981

Оказалось, что при 60° в отсутствие ТЭБА α-С-алкилирования N-бензилиденбензиламина не происходит. Добавка 4 мол. % (по N-бензилиденбензиламину) ТЭБА приводит к образованию N-бензилиден-1-фенил-4-хлор-3-пентениламина (I), строение которого доказано данными ИК и ПМР спектроскопии, а также химическим путем—кислотный гидролиз I приводит к образованию 1-фенил-4-хлор-3-пентениламина (II, 59%) и бензальдегида (71%). Помимо I, в качестве побочного продукта реакции выделен также ди(2-хлор-2-бутениловый)эфир (III) [2], образование которого согласуется с [3].



Как видно из данных таблицы, выход I существенно зависит от продолжительности взаимодействия (1 ч—57%, 6 ч—72%) и количества ТЭБА (2 мол. %—54%, 8 мол. %—71%). Однако наибольший выход I (75%) получается при использовании в качестве катализатора катамина АБ (хлористый диметилбензиламмоний, алкил=смесь C_{10} — C_{18}).

Таблица

Взаимодействие N-бензилиденбензиламина с 1,3-дихлор-2-бутеном

Соотношение N-бензилиден- бензиламина и 1,3-дихлор- 2-бутена, моли	Количество ТЭБА, мол %	Температура взаимодей- ствия, °C	Продолжи- тельность взаимодей- ствия, ч	Выход I, %	Выход III, %
1:1	—	60	3	—	—
1:1	4	60	1	57	3
1:1	4	60	3	66	5
1:1	4	60	6	72	7
1:1	2	60	3	54	2
1:1	8	60	3	71	11
1:1*	4	60	3	75	3
1:1	4	80	3	66	9
1:1**	4	60	3	50	6
1:2	4	60	3	61	25

* Опыт с катамином АБ.

** Растворитель — бензол.

Интересно отметить, что в соответствии с [1] введение в реакционную смесь бензола уменьшает выход I, в отличие же от [1] использование 2-кратного мольного избытка 1,3-дихлор-2-бутена снижает выход I.

Экспериментальная часть

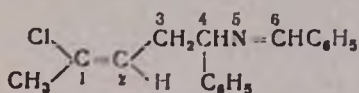
ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/мин, неподвижная фаза—10% апиезона L на хромосорбе W, размеры колонок 2000×3 мм, температура 180—260°.

Спектры ПМР снимали на спектрометре «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, в качестве эталона использовали ТМС, растворитель— CCl_4 .

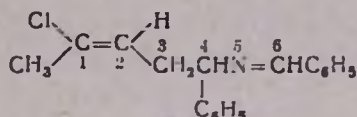
Алкилирование N-бензилиденбензиламина 1,3-дихлор-2-бутеном. Смесь 9,75 г (0,05 моля) N-бензилиденбензиламина, 6,25 г (0,05 моля) или 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлор-2-бутена, 0,45 г (0,002 моля) ТЭБА или 1,8 г 40% водного раствора катамина АБ, 15 мл 50% водного раствора едкого натра перемешивали при 60—80° 1—6 ч (табл.). Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после его отгонки перегонкой в вакууме выделили продукты реакции.

I, т. кип. 161—163°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 76,31; Н 6,36; N 5,12; Cl 12,19. $C_{13}H_{13}NCl$. Вычислено %: С 76,19; Н 6,35; N 4,94; Cl 12,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1634 (CH=CCl), 1673 ($C_6H_5CH=N$).

В спектре ПМР I наблюдаются два набора сигналов, относящихся, очевидно, к *цис* и *транс*-изомерам этого соединения.



цис



транс

Отнесение сигналов проведено на основании того факта, что в *транс*-форме олефиновый протон дезэкранируется атомом хлора, следовательно, его сигнал должен проявиться в более слабом поле по сравнению с сигналом *цис*-изомера. Из интегральных интенсивностей спектра следует, что константа равновесия $K = \frac{\text{цис}}{\text{транс}} \simeq 1$.

цис-Изомер характеризуется следующими резонансными поглощениями (δ , м. д.): 2,0 м (CH_3 , $J_{\text{CH}_3-2\text{H}} = 1,2$ Гц), 5,35 м (2H, $J_{2\text{H}-\text{CH}_3} = 1,2$ и $J_{2\text{H}-3\text{CH}_2} = 6,8$ Гц), 2,75 м (3- CH_2 , $J_{3\text{CH}_2-2\text{H}} = J_{3\text{CH}_2-4\text{H}} = 6,8$ Гц и $J_{3\text{CH}_2-\text{CH}_2} = 1,1$ Гц), 4,30 т (4-CH, $J_{4\text{H}-3\text{CH}_2} = 6,8$ Гц), 8,2 с (6-CH).

Сигналы *транс*-изомера проявляются при (δ , м. д.): 1,85 м (CH_3 , $J_{\text{CH}_3-2\text{H}} = 1,4$ Гц), 5,50 м (2-H, $J_{2\text{H}-\text{CH}_3} = 1,4$ и $J_{2\text{H}-3\text{CH}_2} = 7,0$ Гц), 2,55 м (3- CH_2 , $J_{3\text{CH}_2-2\text{H}} \simeq J_{3\text{CH}_2-4\text{H}} \simeq 7,0$ Гц и $J_{3\text{CH}_2-\text{CH}_2} < 0,5$ Гц), 4,17 т (4-CH, $J_{4\text{H}-3\text{CH}_2} \simeq 7,0$ Гц), 8,15 с (6-CH). В этой форме, как и следовало ожидать, $J_{3\text{CH}_2-\text{CH}_2}$ меньше, а $J_{2\text{H}-\text{CH}_3}$ больше соответствующих J *цис*-изомера, поскольку дальнейшее спин-спиновое взаимодействие между протонами осуществляется с большей константой по W-образному пути.

III, т. кип. 63—64°/1 мм, n_D^{20} 1,4858 (т. кип. 133—142°/50 мм, n_D^{20} 1,4860 [2]).

Продукты реакции подвергались ГЖХ. Отметим, что после перегонки реакционной смеси на дне колбы остается высококипящая фракция, строение которой нами не установлено.

Кислотный гидролиз I. Смесь 7,09 г (0,025 моля) I и 50 мл 10% раствора серной кислоты нагревали при 90° 3 ч, органический слой экстрагировали эфиром, перегонкой выделили бензальдегид (идентифицирован с заведомым образцом по ГЖХ). Водный слой обработали 5-кратным молярным избытком насыщенного раствора едкого кали, экстрагировали эфиром, после отгонки эфира перегонкой в вакууме выделили II, т. кип. 94—95°/2 мм, d_4^{20} 1,081. Найдено %: С 67,14; Н 7,02; N 7,41; Cl 17,92. $C_{11}H_{14}NCl$. Вычислено %: С 67,52; Н 7,16; N 7,16; Cl 18,16. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1634 (CH=CCl), 3390 (NH_2). ПМР спектр, δ , м. д., сигналы при 1,49 (NH_2), 2,03 (CH_3), 2,45 (CH_2), 3,88 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 5,38 (CH=), 7,2 (C_6H_5).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
2. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. кауч., 1935, № 6, 16.
3. G. L. Isele, A. Luttringhaus, Synthesis, 1971, 266.