

INTERACTION OF 2-(1-HALOGENALKYL)FURO-3,2-c QUINOLINES WITH NUCLEOPHILES

L. V. GYULBUDAGHIAN, I. L. ALEKSANIAN and A. A. AVETISSIAN

2,4-Dimethyl and 2-(1-nucleophilethyl)-4-methylfuro/3,2-c quinolines have been synthesized by the interaction of 2-bromomethyl- and 2-(1-chloro-1-bromoethyl)-4-methyl-2,3-dihydrofuro/3,2-c quinolines with the corresponding nucleophiles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльбудаян Л. В., Алексанян И. Л., Ионов И. Д., Шайдров В. В. — Хим.-фарм. ж., 1983, т. 17, № 9, с. 1072.
2. Гюльбудаян Л. В., Алексанян И. Л. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 334.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 592—597 (1990 г.)

УДК 547.2.533+547.281+547.2882

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА БУТАДИЕНОМ

А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН,
С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван,
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 24 V 1989

Изучено алкилирование изобутилиденбензиламина бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле и тетрагидрофуране. Показано, что в основном имеет место 3+2 циклоалкилирование с образованием производных пирролидина и продуктов имин-иминной изомеризации, N-алкилирования образовавшихся пирролидинов.

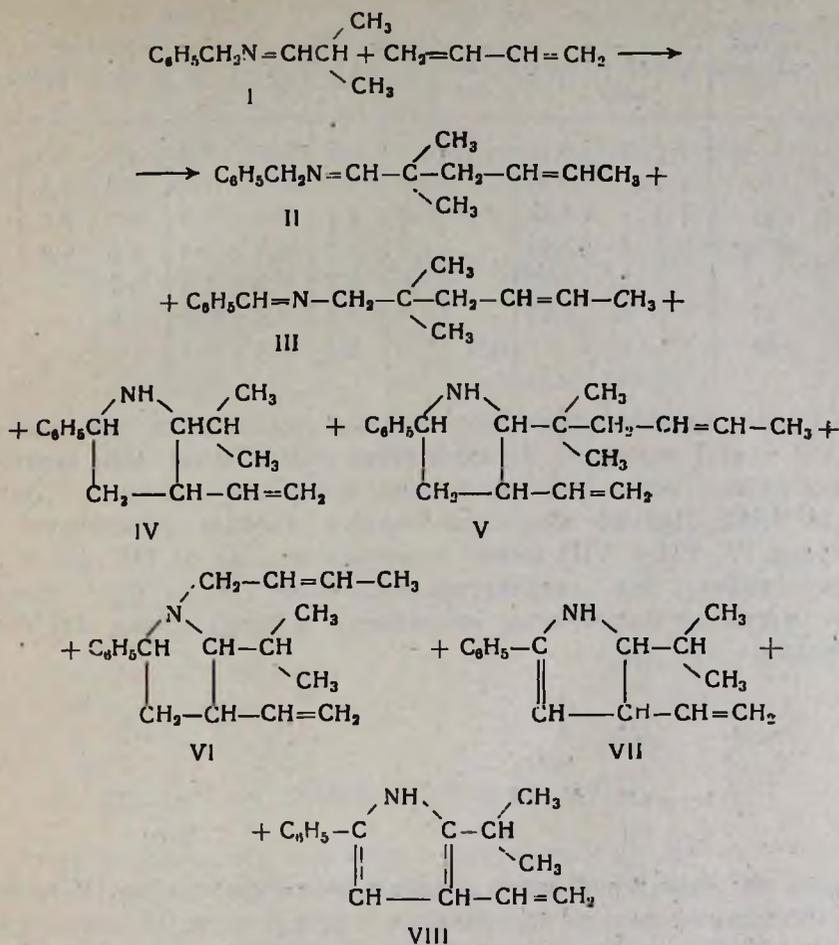
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что алкилирование изобутилиденбензиламина (I) стирилом и изопреном приводит к образованию производных пирролидина [1, 2].

В настоящем сообщении приводятся данные по алкилированию соединения I бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле и тетрагидрофуране (ТГФ).

Установлено, что при взаимодействии соединения I с бутадиеном в бензоле в присутствии каталитических количеств натрия при 80° образуется смесь продуктов: α-С-алкилирования—2,2-диметилгексен-4-илиденбензиламин (II), продукта имин-иминной изомеризации II—бензилиден-2,2-диметилгексен-4-иламин (III), продуктов анионного 3+2 циклоприсоединения: 2-изопропил-3-винил-5-фенилпирролидин (IV), 2-(2,2-диметил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенилпирролидин (V), N-бутен-2-ил-2-изопропил-3-винил-5-фенилпирролидин (VI), 2-изопропил-

3-винил-5-фенилпирролин (VII), 2-изопропил-3-винил-5-фенилпиррол (VIII).

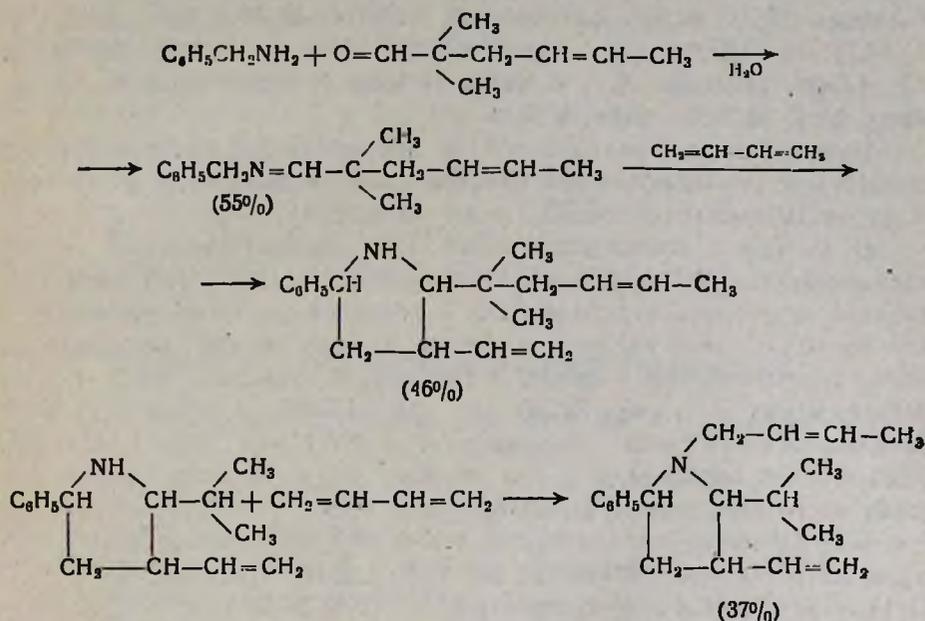


Образование продуктов II—VIII свидетельствует о том, что в процессе параллельно протекают анионное 3+2 циклоприсоединение, α -С-алкилирование, имин-иминная изомеризация и др. реакции.

Представляло интерес изучить влияние полярности растворителя на ход реакции алкилирования имида I. С этой целью нами изучено взаимодействие соединения I с бутадиеном в ТГФ в присутствии натрия при различных соотношениях компонентов. Данные приведены в табл. 1, из которой видно, что наиболее оптимальными являются условия реакции, при которых температура самонагрева повышается до 45—46° (реакция проводится при комнатной температуре). В этих условиях выход продукта IV 76,2%. В аналогичных условиях в бензоле реакция не протекает и исходные продукты получают обратно.

Строение соединения IV доказано на основании элементного анализа, методами ИК и масс-спектрометрии, а также фактом стабильности IV при кипячении с кислотой и последующем подщелачивании.

Строение соединений II, V и VI доказано также встречным синтезом и их кислотным гидролизом. Так, взаимодействием 2,2-диметилгексен-4-оля [3] с бензиламином получено соединение II с выходом 55%. Взаимодействием соединений II и IV с бутадиеном получены соединения V и VI с выходами 46 и 37%, соответственно.



Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена ГЖХ на хроматографе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силоксановый эластомер S-30 на хромосорбе—W, размеры колонки 200 × 3 мм, температура 150—300°). ИК спектры сняты на приборах «ИКС-14» и «UR-10».

I. Взаимодействие I с бутадиеном. В четырехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, через который осуществляется прием непрореагировавшего бутадиена в охлажденный змеевик, трубкой для подачи бутадиена помещали 32,3 г (0,2 моля) изобутилиденбензиламина, 50 мл бензола, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» (для ингибирования полимеризации бутадиена). При нагревании реакционной смеси до 70—75° подавали 16,6 мл (0,2 моля) бутадиена со скоростью 0,25 мл/мин, после чего нагревание реакционной смеси продолжали, еще в течение 1 ч. После удаления растворителя перегонкой получено: 2,2 г (51%) продукта II, с т. кип. 98—100°/3 мм, n_D^{20} 1,5074. Найдено, %: С 83,51, Н 9,52; N 6,81. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$. Вычислено, %: С 83,72; Н 9,77; N 6,51. Соединение III (8,53%) с т. кип. 102—104°/3 мм, n_D^{20} 1,5112. Найдено, %: С 83,62; Н 9,61; N 6,70. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$. Вычисле-

но, %: С 83,72; Н 9,77; N 6,51. Соединение IV, 11,7 г (27,3%) с т. кип. 115—116°/3 мм, n_D^{20} 1,5250. Найдено, %: С 83,58; Н 9,82; N 6,59. $C_{15}H_{27}N$. Вычислено, %: С 83,72; Н 9,77; N 6,51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3290 (NH), 1650 ($-CH=CH_2$), 1600 (C_6H_5). Масс-спектр, m/z ; M^+ 215, $(M-C_3H_7)^+$ 172, $(M-CH=CH_2)^+$ 188, $(C_6H_5CH_2CH_3)^+$ 106. Соединение V, 6,6 г (15,35%), с т. кип. 153°/3 мм, n_D^{20} 1,5361. Найдено, %: С 84,52; Н 10,26; N 5,18. $C_{19}H_{27}N$. Вычислено, %: С 84,76; Н 10,04; N 5,20 и 2,2 г (5,1%) VI с т. кип. 132—135°/3 мм, n_D^{20} 1,5308. Найдено, %: С 84,63; Н 9,82; N 5,49. $C_{19}H_{27}N$. Вычислено, %: С 84,76; Н 10,04; N 5,20.

При проведении реакции в ТГФ при комнатной температуре, самонагревом температура реакционной смеси поднимается до 40—46° и выход IV составляет 76,2% (опыт № 4, т. 1).

II. *Гидролиз реакционной смеси 10% серной кислотой.* После взаимодействия 48,3 г (0,3 моля) продукта I с 16,2 г (0,3 моля) бутадиена перегонкой отделили ТГФ и реакционную смесь нагревали с 180 мл 10% серной кислоты в течение 5 ч при 80—90°, оставляли на ночь, экстрагировали эфиром. Перегонкой отделили 2,5 г (7,9%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 мм, n_D^{21} 1,5456 [4], 0,59 г (1,58%) 5,5-диметилгексен-2-оля с т. кип. 41—42°/11 мм, n_D^{20} 1,4431 [3]. Кислый слой обработали едким натром, экстрагировали эфиром, сушили на $MgSO_4$ и перегонкой получили 0,49 г (1,58%) бензиламина с т. кип. 75°/15 мм, n_D^{21} 1,5439 и 3 г (7,9%) 2,2-диметилгексен-4-иламина (XI) с т. кип. 80—85°/22 мм, n_D^{20} 1,4607. Найдено, %: С 75,1; Н 13,5; N 11,3. $C_8H_{17}N$. Вычислено, %: С 75,5; Н 13,4; N 11,1; 49 г (76,2%) IV с т. кип. 115—116°/3 мм, n_D^{21} 1,5250, 0,75 г (1,9%) V с т. кип. 153—155°/3 мм, n_D^{20} 1,5361 и 0,25 г (0,63%) VI с т. кип. 132—135°/3 мм, n_D^{20} 1,5308.

Обработка соединения IV 10% серной кислотой. Смесь 23,8 г (0,11 моля) IV, 166 мл 10% серной кислоты нагревали 5 ч при 80—90°. После подщелочения выделили 21,42 г (90%) IV с т. кип. 115—116°/3 мм, n_D^{20} 1,5250.

III. *Взаимодействие 2,2-диметилгексен-4-оля с бензиламином.* К 13,48 г (0,126 моля) бензиламина при перемешивании в течение 0,5 ч медленно прикапывали 15,8 г (0,126 моля) 2,2-диметилгексен-4-оля. Смесь перемешивали еще 15 мин, добавляли едкое кали и оставляли до четкого разделения смеси на два слоя. Органический слой оставляли на ночь над мелкоизмельченным едким кали. Перегонкой получено 12 г (55%) II с т. кип. 98—100°/3 мм, n_D^{20} 1,5074.

IV. *Взаимодействие бензальдегида с 2,2-диметилгексен-4-иламином.* Аналогично II из 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида и 12,7 г (0,1 моля) 2,2-диметилгексен-4-иламина получили 13,3 г (62%) III с т. кип. 102—104°/3 мм, n_D^{21} 1,5112.

V. *Взаимодействие 2,2-диметилгексен-4-илиденбензиламина с бутадиеном.* К 19,35 г (0,09 моля) продукта II, 10 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» подавали 4,86 г (0,09 моля)

бутадиена. Получили 9 г (37%), 2-(2,2-диметил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенилпирролидина с т. кип. 153—155°/3 мм, n_D^{20} 1,5361.

VI. Взаимодействие 2-изопропил 3-винил-5-фенилпирролидина с бутадиеном. К 9 г (0,04 моля) продукта IV, 15 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» подавали 2,1 г (0,04 моля) бутадиена. Получили 5 г (46%) N-бутен-2-ил-2-изопропил-3-винил-5-фенилпирролидина с т. кип. 132—135°/3 мм, n_D^{20} 1,5308.

VII. Дегидрирование соединения IV. 23 г (0,106 моля) продукта IV нагревали в течение 5 ч при 250° в присутствии Pd на животном угле в количестве 5% (весовых) от IV—1,15 г. Перегонкой получили 12 г (52%) 2-изопропил-3-винил-5-фенилпирирола с т. кип. 180—185°/13 мм, n_D^{20} 1,5617. Найдено, %: С 85,03; Н 8,01; N 6,25. Вычислено, %: С 85,3; Н 8,056; N 6,63. Масс-спектр, m/z: M⁺ 211, (M—CH=CH₂)⁺ 184, (M—CH₃)⁺ 196, (M—C₃H₇)⁺ 168, (C₆H₅)⁺ 77.

ԻԶՈՒՐՈՒՄԻՆԻՒՆԻՔԻՆԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԲՈՒՄԱԳԻՅԵՆՈՎ

Ա. Ն. ԳԵՈԼԵՏՅԱՆ, Հ. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ
Լ. Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է իզոբուտիլիդենբենզիլամինի ալկիլումը բուտադիենով բենզոլում և տետրահիդրոֆուրանում նատրիումի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ հիմնականում տեղի է ունենում 3+2 ցիկլոալկիլում պիրոլիդենի ածանցյալների առաջացմամբ, ինչպես նաև ընթանում է իմին-իմինային իզոմերում և ստացված ածանցյալների N-ալկիլում:

ALKYLATION OF ISOBUTYLIDENE BENZYLAMINE WITH BUTADIENE

A. N. GEOLETSIAN, H. Ts. GHAZARIAN, H. A. GRIGORIAN,
S. K. HAKOPIAN and G. T. MARTIROSIAN

The alkylation reaction of isobutylidenebenzylamine with butadiene in the presence of catalytic amounts of sodium in benzene and tetrahydrofuran has been studied. It has been shown that 3+2 cycloalkylation reaction predominantly takes place resulting in the formation of pyrrolidine derivatives as well as the products of imine-imine isomerization and the products of N-alkylation of the obtained pyrrolidines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 938.
2. Мисарян С. О., Казарян А. Ц., Асратян Л. В., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 9, с. 763.
3. Саакян К. Дж., Казарян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1976, т. 3, № 3, с. 272.
4. Агрономов А. Е., Шобаров Ю. С.—Лабораторные работы в органическом практикуме. М., Химия, 1974, с. 85.