

## АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛАЛЬДИМИНОВ БУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ НАТРИЯ

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование N-бутилиден- и N-изоамилиденбензиламинов и их прототропных изомеров—N-бензилиденбутиламина и N-бензилиденизоамиламина бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что алкилирование изомерных азометинов протекает в основном с образованием 2-алкил-3-винил-5-фенилпирролидинов.

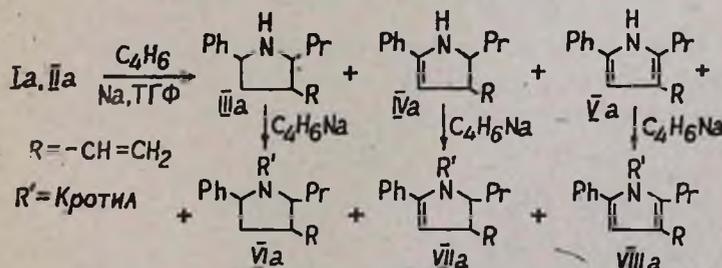
Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что алкилирование N-изобутилиденбензиламина бутадиеном в тетрагидрофуране (ТГФ) и бензоле в присутствии каталитических количеств натрия приводит к продуктам 3+2-циклоприсоединения, α-С-алкилирования по Михаэлю [1], изомеризации и др. [2].

В настоящей работе изучено алкилирование бутадиеном N-бутилиден- (Ia), N-изоамилиденбензиламинов (Iб) и их прототропных изомеров N-бензилиденбутиламина (IIa) и N-бензилиденизоамиламина (IIб) в ТГФ в присутствии каталитических количеств натрия.

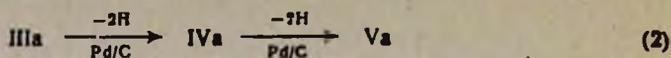
При алкилировании газообразным бутадиеном амина Ia в основном получается смесь продуктов 3+2-циклоприсоединения—2-пропил-3-винил-5-фенилпирролидина (30%) (IIIa), продукта дегидрирования соединения IIIa—2-пропил-3-винил-5-фенил [4,5H]-пирролина (2%) (IVa), 2-пропил-3-винил-5-фенилпиррола (3%) (Va) и их N-алкилированных производных VIa, VIIa и VIIIa с выходами 10,3 и 4%, соответственно (схема 1, табл. 1).

Молекулярные веса и строение продуктов IIIa—VIIIa установлены по ПМР, ИК и хромато-масс-спектрам. Кроме того, индивидуальные соединения VIa—VIIIa получены встречным синтезом, алкилированием продуктов IIIa—Va бутадиеном.



Для доказательства наличия пирролинового и пиррольного циклов в соединениях IVa и Va был осуществлен их синтез дегидриро-

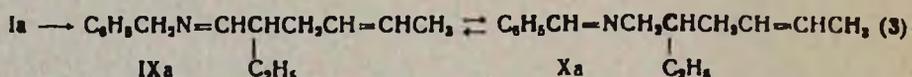
ванием производного пирролидина IIIa на палладии, нанесенном на животный уголь при 250° [3].



Идентичность продуктов дегидрирования IIIa с соединениями IVa и Va подтверждена хромато-масс-спектрометрически.

Образование пирролинов IVa, VIIa и пирролов Va и VIIIa в реакции алкилирования иминов бутадиеном, по-видимому, связано с побочными процессами дегидрирования и диспропорционирования [4]. Следует отметить, что при использовании двухкратного избытка бутадиена основными продуктами реакции становятся N-алкилированные циклические продукты.

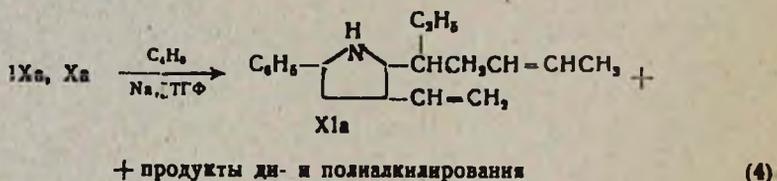
Реакция между азометином Ia и бутадиеном протекает также в направлении  $\alpha$ -C-алкилирования по Михаэлю с образованием в основном продуктов 1,4-присоединения IXa и Xa.



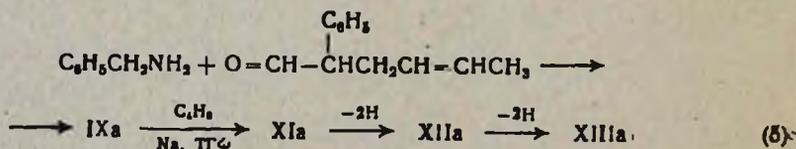
Идентификация этих соединений проведена на основе их хромато-масс-спектров.

Продукты реакции алкилирования подвергались гидролизу разбавленной серной кислотой по стандартной методике [2]. В этих условиях продукты IIIa—VIIIa выделяются неизменными, а непрореагировавшие имины Ia, IIa и азидины IXa и Xa гидролизуются до бензиламина, бутиламина, 2-этил-4-гексениламина, бензальдегида, масляного альдегида и 2-этил-4-гексенала, которые также были идентифицированы по хромато-масс-спектрам.

Продукты IXa и Xa в условиях реакции имина Ia с бутадиеном частично подвергаются алкилированию с образованием 2-(2-этил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенилпирролидина (XIa) и смеси продуктов ди- и полналкилирования.



Для подтверждения строения продукта XIa, кроме спектроскопических данных, был осуществлен встречный синтез (5) [2] с хромато-масс-спектроскопической идентификацией интермедиатов.



Производные пирролина XIIa и пиррола XIIIa являются продуктами дегидрирования пирролидина XIa.

Алкилирование именов Ia, б и IIa, б бутадием в системе натрий-ТГФ (40—45°, 2 ч)

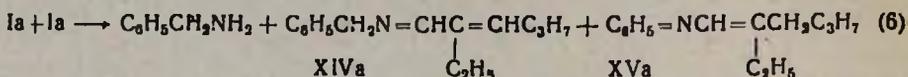
Таблица 1

№№ п/п	Исходный имин	Мольные отношен. имин : бутадием	Конвер- сия имина, %	Выходы продуктов реакции, мол. %															Неидентифици- руемые про- дукты и смолы
				ИЗОМ ИМИН	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	бензил, амин	
1	Ia	1:1	93	4	30	2	3	10	3	4	2	5	4	2	2	3	6	3	10
2	Ia	1:2	93	2	5	3	—	30	16	11	2	3	7	1	3	2	5	2	6
3	IIa	1:1	72	2	29	4	8	4	2	2	1	2	2	3	2	1	1	2	7
4	IIa	1:2	87	1	3	1	2	20	16	17	4	3	2	2	3	1	3	2	7
5	Ia*	1:1	90	78	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2	2	5
6	Iб	1:1	95	8	37	6	4	5	7	7	—	—	4	1	3	2	2	1	8
7	Iб	1:2	99	3	12	3	5	35	11	13	—	—	3	2	3	1	3	2	3
8	IIб	1:1	92	6	22	8	9	8	6	4	2	3	5	1	2	3	5	3	5
9	IIб	1:2	97	2	7	4	7	21	14	12	4	5	3	2	3	1	3	2	7
10	IIб*	1:1	85	62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	5	3	9
11	Ia + IIa (7:93)	1:1	74	2	30	3	8	4	2	2	3	1	3	3	3	1	15	2	6
12	Iб + IIб (6:94)	1:1	87	7	24	7	8	7	6	3	2	2	6	2	1	3	2	1	6

\* Опыты без бутадием.

Пирролиновые, пиррольные и N-алкилированные производные соединения XIa нам не удалось достоверно идентифицировать в продуктах алкилирования имида Ia бутадиеном вследствие их низких выходов.

В составе продуктов реакции алкилирования имида Ia бутадиеном были обнаружены также бензиламин и соединения XIVa и XVa, которые, вероятно, являются продуктами конденсации имида Ia. Эти соединения вместе со смолами и изомерным имином IIa являются основными продуктами реакции при выдерживании азометина Ia в присутствии натрия в ТГФ без бутадиена.

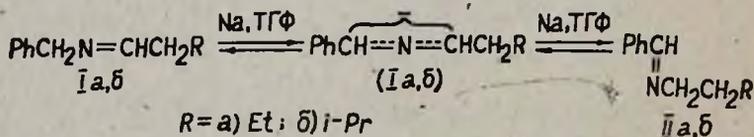


Строение азадиенов подтверждено ИК, ПМР и масс-спектрами, а также их гидролизом 10% серной кислотой до бензиламина, 2-этил-2-гексенала (для XIVa) и бензальдегида (для XVa). Соотношение изомеров XIVa и XVa в продуктах реакции равно 1:2.

При сравнении полученных данных с работой [2] можно заметить, что выходы продуктов 3+2 циклоприсоединения в случае имида Ia существенно ниже по сравнению с алкилированием N-бензилиден-изобутиламина, что, вероятно, объясняется отсутствием стерических затруднений для протекания побочных реакций.

Алкилирование азометина Ib бутадиеном протекает аналогично алкилированию Ia (схема 1, табл. 1).

Как видно из состава продуктов алкилирования Ia, Ib и гидролиза реакционной смеси, в ходе реакции имеет место изомеризация исходных азометиннов и азадиенов IXa, б и Xa, б. В связи с этим представляло интерес изучение анионной изомеризации иминов Ia, Ib и реакций алкилирования бутадиеном образовавшихся иминов—N-бензилиденбутиламина (IIa) и N-бензилиденизоамиламина (IIб). Как и ожидалось, в реакционной системе Na—ТГФ азометины Ia и Ib легко изомеризуются в имины IIa и IIб (схема 7).



В результате изомеризации иминов Ia, б образуются их равновесные смеси с имидами IIa, б, соответственно, с значительным преобладанием последних, что объясняется сопряжением иминогруппы с ароматическим циклом и меньшей СН-кислотностью иминов II [5] (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что скорость изомеризации иминов Ia, б в условиях реакции алкилирования (оп. 4, 5, 8) велика, в реакционной среде происходит накопление иминов IIa, б, которые также могут вступать в реакцию с бутадиеном. Следует отметить, что ионизация иминов IIa, б приводит исключительно к 2-азааллильным кар-

банионам, в отличие от азометинов Ia, б, способных генерировать и 1- и 2-азааллильные карбанионы [6] (схема 7).

Таблица 2

Изомеризация азометинов Ia, б в присутствии оснований

Опыт №№	Азо-метин	Растворитель	Основание (молярное отношение к азометину)	Температура	Время изомеризации, мин	Соотношение иминов I:II, %
1	Ia	ДМСО	КОН (3:1)	20	5	5:95
2	Ia	ТГФ	КОН + 18-краун-6-эфир (3:0,1:1)	20	10	6:94
3	Ia	бензол	КОН + 18-краун-6-эфир (3:0,1:1)	20	50	14:86
4	Ia	ТГФ	Na (0,1:1)	20	30	7:93
5	Ia	ТГФ	Na (0,1:1)	65	30	6:94
6	Iб	ДМСО	КОН (3:1)	20	7	7:93
7	Iб	ТГФ	КОН + 18-краун-6-эфир (3:0,1:1)	20	10	6:94
8	Iб	ТГФ	Na (0,1:1)	65	30	4:96

Интересные результаты получены при алкилировании бугадиеном азометинов IIa и IIб. Как и в случае иминов Ia, Iб, получают идентичные продукты реакции 3+2 циклоприсоединения, циклоприсоединения-дегидрирования,  $\alpha$ -С-алкилирования, конденсации и др. Аналогичная картина наблюдается и при алкилировании равновесных смесей иминов Ia+IIa (7:93) и Iб+IIб (6:94). Особенностью алкилирования иминов IIa и IIб по сравнению с Ia и Iб является уменьшение выходов продуктов  $\alpha$ -С-алкилирования и конденсации.

### Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена хроматографически на приборе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силоксанового эластомера S-30 на хромосорбе W, размеры стальных колонок 2000 × 3 мм, температура 150—300°) и хромато-масс-спектрометрически на приборе «GC/MS Hewlett-Packard 5980». ИК спектры сняты на приборе «ИКС-14», спектры ПМР—на «Varian T-60».

1. *Изомеризация азометинов Ia и Iб.* В термостатируемую трехтубусную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 16,1 г (0,1 моля) ими́на Ia, 25 мл ДМСО, 17,0 г едкого кали и перемешивают содержимое колбы, периодически анализируя состав реакционной смеси хроматографически. При установлении равновесной концентрации иминов Ia и IIa реакционную смесь нейтрализуют 10% HCl, органический слой экстрагируют эфиром, имин II выделяют дробной перегонкой при 103—106°/3 мм. Изомеризацию иминов Ia и Iб с использованием ТГФ, бензола, натрия или КОН и 18-краун-6 эфира выполняют аналогично (табл. 1).

2. *Взаимодействие азометинов Ia, б и IIa, б с бутадиеном.* В четырехтрубную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, охлаждаемым ацетоном ( $-60^\circ$ ), и трубкой для подачи бутадиена, помещают 16,1 г (0,1 моля) Ia, 25 м.л. ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г ингибитора (неозон «Д»). В реакционную смесь пропускают газообразный бутадиен, испаряющийся при нагревании, 5,4 г (0,1 моля) или 10,8 г (0,2 моля) жидкого ( $-60^\circ$ ) бутадиена. После подачи бутадиена реакционную смесь продолжают перемешивать в течение 1 ч. Органический слой отделяют и анализируют хроматографически и хромато-масс-спектрометрически. Определили продукты IIIa—VIIa (табл. 3); IXa  $M^+ 215$ ,  $(M-CH_3)^+ 200$ ,  $(M-C_2H_5)^+ 186$ ,  $(M-C_4H_7)^+ 160$ ,  $(C_7H_7)^+ 91$ ; Xa  $M^+ 215$ ,  $(M-CH_3)^+ 200$ ,  $(M-C_2H_5)^+ 186$ ,  $(M-C_4H_7)^+ 160$ ,  $(M-C_6H_5)^+ 138$ ,  $(M-C_7H_{13})^+ 118$ ,  $(C_6H_6)^+ 77$ , XIa (табл. 3) и бензиламин ( $M^+ 107$ ).

Растворитель испаряют, ректификацией в вакууме получают продукт IIIa. Содержание остальных продуктов реакции определяют хроматографическим методом внутренней стандартизации относительно IIIa. Данные по выходам IIIa—XIIIa и физико-химические константы продукта IIIa приведены в табл. 2, 3. Алкилирование бутадиеном иминов IIa, Ib, IIb выполняют аналогично.

3. *Гидролиз продуктов алкилирования азометина Ia.* После завершения реакции бутадиена (16,2 г, 0,3 моля) с имином Ia (48,3 г, 0,3 моля) перегонкой отделяют растворитель и реакционную смесь нагревают с 440 мл 10% серной кислоты в течение 5 ч при  $80-90^\circ$ , после чего экстрагируют эфиром. Эфир упаривают, остаток анализируют хромато-масс-спектрометрически. Определяют масляный альдегид ( $M^+ = 72$ ), 2-этилгексен-4 аль ( $M^+ 126$ ), бензальдегид ( $M^+ = 106$ ). Подщелочением кислого слоя и экстрагированием эфиром с последующей перегонкой выделяют 16 г (27%) продукта IIIa, хромато-масс-спектрометрически повторно определяют продукты IIIa—VIIa, XIa и продукты гидролиза исходных азометинов Ia, IIa и азидинов IXa, Xa, XIIa, XIIIa: бензиламин ( $M^+ 107$ ), бутиламин ( $M^+ 73$ ), 2-этил-4-гексениламин ( $M^+ 127$ ). Гидролиз и анализы продуктов алкилирования азометинов IIa, Ib и IIb выполняют аналогично (табл. 2, 3).

4. *Дегидрирование соединений IIIa и IIIб.* В трехтрубную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 21,50 г (0,1 моля) IIIa и 0,6 г (5 вес.% от IIIa) палладия, осажденного на активированном угле. Реакционную смесь нагревают при перемешивании до  $250^\circ$  в течение 5 ч. Продукты реакции разделяют дробной перегонкой. Получают 3,0 г IVa (16,6%) и 6,8 г Va (32,2%) (табл. 3). Дегидрирование соединения IIIб проводят аналогично, выходы продуктов IVб—3,5 г (15,2%) и Vб—7 г (31%) (табл. 3).

5. *Алкилирование соединений IIIa и IIIб бутадиеном.* В реакционную смесь, содержащую 10,5 г IIIa или 11,5 г IIIб (0,05 моля),

## Физико-химические константы, данные спектрального и элементарного анализа

Соединение	Т. кип. °С/мм	Спектры ПМР, $\delta$ , м. д.	Масс спектры, ИК спектры, $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
1	2	3	4	5	6	7
IIIa	133—136/3 1,5298	7,1 (5H, с, аром), 4,5 (1H, уш, NH), 4,2 (1H, кв, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH), 4,8 (2H, м, =CH <sub>2</sub> ), 5,8—6,4 (1H, м, =CH—), 2,9 (1H, кв, CHN), 2,2 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 2,6 (1H, кв, CH), 1,4—1,7 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 0,8—1,0 (3H, т, CH <sub>3</sub> )	M <sup>+</sup> 215, (M—CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 200, (M—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 186, (M—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup> 172, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 158, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=NH) <sup>+</sup> 105, (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup> 91, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 77 ИК спектр: 3300 (NH), 1640 (=CH <sub>2</sub> )	C 83,56 H 9,71 N 6,73	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N	C 83,72 H 9,77 N 6,51
IIIб	137—138/3 1,5220	7,1 (5H, с, аром), 4,5 (1H, уш, NH), 4,8 (2H, м, =CH <sub>2</sub> ), 4,2 (1H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH), 5,7—6,3 (1H, м, =CH—), 2,9 (1H, т, CHN), 2,4—2,6 (2H, м, CH), 2,2—2,4 (4H, т, CH <sub>2</sub> ), 0,8—1,0 (6H, д, CH <sub>2</sub> )	M <sup>+</sup> 229, (M—CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 214, (M—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup> 186, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 152, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=NH) <sup>+</sup> 105, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup> 91, ИК спектр 3300 (NH), 1640 (CH <sub>2</sub> =)	C 84,58 H 9,17 N 6,11	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N	C 84,23 H 9,12 N 6,65
IVa	140—142/3 1,5512		M <sup>+</sup> 213 (M—CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 198 (M—CH <sub>2</sub> =CHCH=CC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup> 117, (M—C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 184, (M—C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup> 170 (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 136, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=NH) <sup>+</sup> 105, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 77	C 84,5 H 8,92 N 6,57	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N	C 84,41 H 8,72 N 6,87
IVб	150—152/5 1,5488		M <sup>+</sup> 227, (M—CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 212 (M—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup> , (M—CH <sub>2</sub> =CHCH=CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 131, 184, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 150, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=NH) <sup>+</sup> 105 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 77	C 84,58 H 9,17 N 6,11	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N	C 84,23 H 9,12 N 6,65

1	2	3
Va	150—155/3 1,5630	7,2—7,8 (5H, м, аром), 5,8—6,2 (2H, м, =CH—), 8,9 (1H, NH), 5,3—5,6 (2H, д, =CH <sub>2</sub> ), 4,0—4,2 (2H, м, CH <sub>2</sub> ) 1,3—1,7 (2H, м, CH <sub>2</sub> ); 0,8—1,0 (3H, т, CH <sub>3</sub> )
Vб	160—163/3 1,5540	7,2—7,4 (5H, м, аром). 8,9 (1H, NH). 5,8—6,6 (2H, м, =CH—), 5,3—5,5 (2H, д, =CH <sub>2</sub> ), 4,0—4,2 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,4—2,6 (1H, т, CH), 0,8—1,0 (6H, д CH <sub>3</sub> )
Vв	156—160/3 1,5408	7,1 (5H, с, аром), 5,8—6,6 (3H, м, =CH), 4,8 (2H, м, =CH <sub>2</sub> ), 4,2 (1H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH), 5,6 (2H, т, NCH <sub>2</sub> ), 2,9 (1H, м, CH), 2,6 (1H, м, CH), 2,2 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 1,7 (3H, т, =CCH <sub>3</sub> ), 1,4—1,7 (4H, т, CH <sub>2</sub> ), 0,8—1,0 (3H, т, CH <sub>3</sub> )
Vг	167—168/3 7,5511	7,1 (5H, с аром), 5,8—6,6 (3H, м, =CH), 4,9—5,1 (2H, м, =CH <sub>2</sub> ), 4,2 (1H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH), 5,6 (2H, т, NCH <sub>2</sub> ), 2,9 (1H, м, CH), 2,4—2,6 (2H, м, CH), 2,2—2,4 (4H, т, CH <sub>2</sub> ), 1,7 (3H, т, =CCH <sub>3</sub> ), 0,8—1,0 (6H, д CH <sub>3</sub> )

## Продолжение таблицы 3

4	5	6	7
$M^+$ 211, $(M-C_3H_7)^+$ 168, $(M-C_6H_6)^+$ 134, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_7H_7)^+$ 91, $(C_6H_5)^+$ 77	C 85,30 H 8,03 N 6,63	$C_{15}H_{17}N$	C 85,12 H 7,89 N 6,99
$M^+$ 225, $(M-CH_3)^+$ 210, $(M-C_3H_7)^+$ 132, $(M-C_6H_5)^+$ 148, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 85,33 H 8,44 N 6,22	$C_{16}H_{16}N$	C 85,10 H 8,32 N 6,58
$M^+$ 269, $(M-C_3H_7)^+$ 226, $(M-C_6H_7)^+$ 214, $(M-C_6H_5)^+$ 192, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 84,75 H 10,3 N 5,20	$C_{13}H_{27}$	H 10,11 C 84,53 N 5,36
$M^+$ 283, $(M-CH_3)^+$ 268, $(M-C_3H_7)^+$ 240, $(M-C_6H_5)^+$ 206, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 84,80 H 10,24 N 4,95	$C_{20}H_{26}N$	C 84,52 H 10,27 N 5,27

1	2	3	4	5	6	7
VI a	167—169/3 1,5650		$M^+$ 267, $(M-C_2H_7)^+$ 224 $(M-CH_2=CHCH=CHC_6H_5)^+$ 157, $(C_6H_5CH=N)^+$ 101, $(C_6H_5)^+$ 77	C 85,39 H 9,36 N 5,24	$C_{19}H_{23}N$	C 85,20 H 9,46 N 5,34
VIIb	188—190/3 1,5689		$M^+$ 279 $(M-CH_3)^+$ 264, $(M-C_3H_7)^+$ 236, $(M-CH_2=CHCH=CHC_6H_7)^+$ 169, $(M-C_6H_5)^+$ 202, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CH=N)$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 86,02 H 8,96 N 5,02	$C_{20}H_{23}N$	C 85,88 H 8,72 N 5,40
VII a	147—180/3 1,5780	7,2—7,8 (5H, с. аром). 8,2—6,9 (2H, м. =CH—), 5,3—5,7 (2H, д, =CH <sub>2</sub> ), 5,0—5,5 (2H, м. NCH <sub>2</sub> ), 5,6—6,7 (2H, м. =CH—), 4,0—4,3 2H, м. CH <sub>2</sub> ), 1,8 (3H, д. CH <sub>3</sub> ), 1,3—1,7 (2, м. CH <sub>2</sub> ), 0,8—1,0 (3H, τ, CH <sub>3</sub> )	$M^+$ 265 $(M-C_3H_7)^+$ 222, $(M-C_4H_7)^+$ 210, $(M-C_6H_5)^+$ 188, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 86,65 H 8,67 N 5,28	$C_{19}H_{23}N$	C 85,86 H 8,60 N 5,51
VIIIb	188—190/3 1,5889		$M^+$ 279, $(M-CH_3)^+$ 264, $(M-C_3H_7)^+$ 238, $(M-C_6H_5)^+$ 202, $(C_6H_5CH=NH)$ 105, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 86,02 H 8,96 N 5,02	$C_{20}H_{23}N$	C 85,88 H 8,72 N 5,40
XIa	180—184/3 1,5415	7,1 (5H, с. аром), 4,4 (1H, уш, NH), 5,8—6,4 (3H, м. =CH—), 4,8 (2H, м. =CH <sub>2</sub> ), 2,6—2,9 (2H, м. CH), 1,9—2,1 (2H, м. =CCH <sub>2</sub> ), 1,8 (3H, д. CH <sub>3</sub> ); 1,4—1,7 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,4—2,7 (1H, м. CH), 0,8— 1,0 (3H, τ, CH <sub>3</sub> )	$M^+$ 269, $(M-CH_3)^+$ 254, $(M-C_4H_7)^+$ 214, $(M-C_6H_5)^+$ 192, $(C_7H_7)^+$ 91, $(C_6H_5)^+$ 77	C 84,75 H 10,03 N 5,20	$C_{19}H_{27}N$	C 84,52 H 10,10 N 5,38

1	2	3
XIIb	182—184/3 1,5485	
XIIIa	192—194/3 1,5580	
XIIIb	197—199/3 1,5495	
XIIIa	200—202/3 1,5622	
XIIIb	207—210/3 1,5524	
XIVa	125/5 1,5350	7,1 (5H, м, аром), 7,7 (1H, с, N=CH—), 5,6 (1H, τ, =CH—), 4,5 (2H, с, NCH <sub>3</sub> ), 2,4 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,1 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 1,4 (2H, м, CH), 0,8—1,05 (6H, м, CH <sub>3</sub> )

## Продолжение таблицы 3

4	5	6	7
$M^+$ 283, $(M-CH_3)^+$ 265, $(M-C_4H_7)^+$ 228, $(M-C_6H_5)^+$ 206, $(C_8H_5CH-NH)^+$ 105, $(C_8H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77. Спектр ИК: 3300 (NH), 1640 (=CH <sub>2</sub> )	C 84,80 H 10,24 N 4,95	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> N	C 84,53 H 10,21 N 5,26
$M^+$ 267, $(M-C_3H_5)^+$ 238, $(M-C_4H_7)^+$ 212, $(M-C_6H_5)^+$ 190, $(M-C_7H_{13})^+$ 170, $(C_6H_5)^+$ 77	C 85,20 H 9,15 N 5,65	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N	C 85,39 H 9,36 N 5,24
$M^+$ 281, $(M-C_3H_7)$ 238, $(M-C_8H_{15})$ 170, $(C_6H_5CH-NH)$ 105	C 85,22 H 9,69 N 5,09	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N	C 85,40 H 9,60 N 4,93
$M^+$ 265, $(M-C_3H_5)^+$ 236, $(M-C_4H_7)^+$ 210, $(M-C_6H_5)^+$ 77	C 85,78 H 8,15 N 6,07	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N	C 86,05 H 8,67 N 5,28
$M^+$ 279, $(M-C_3H_7)$ 236, $(M-C_8H_{15})$ 168, $(C_6H_5CH-NH)$ 105, $(M-C_6H_5)^+$ 77	C 85,76 H 8,78 N 5,46	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N	C 86,02 H 8,96 N 5,02
$M^+$ 215, $(M-CH_3)^+$ 200, $(M-C_3H_5)^+$ 185, $(M-C_4H_7)^+$ 160, $(M-C_6H_5)^+$ 138, $(C_6H_5CH_2NH)^+$ 106 ИК спектр: 1720 (C=N), 1640 (=CH <sub>2</sub> )	C 83,02 H 9,87 N 7,11	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N	C 83,72 H 9,77 N 6,51

1	2	3
XI. 6	138—140,5 1,5380	7,1 (5H, м, аром), 7,7 (1H, с, N=CH—), 5,6 (1H, т, =CH—), 4,5 (2H, с, NCH <sub>2</sub> ), 2,4 (2H, кв, CH <sub>2</sub> ), 2,1 (2H, м, CH <sub>2</sub> )
XVa	133—135,5 1,5372	7,2—7,8 (5H, м, аром), 7,7 (1H, м, CH=N), 6,9 (1H, с, NCH=), 2,5—2,7 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 1,4 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 0,8—1,0 (6H, м, CH <sub>3</sub> )
XV6	147—150,5 1,5420	7,2—7,8 (5H, м, аром), 7,7 (1H, м, CH=N), 6,9 (1H, с, NCH=), 2,4—2,8 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 2,1 (1H, м, CH), 1,4 (2H, м, CH <sub>2</sub> ), 0,8—1,0 (9H, м, (CH <sub>3</sub> ))

Продолжение таблицы 3

4	5	6	7
$M^+$ 229, $(M-C_2H_5)^+$ 200, $(M-C_3H_5)^+$ 180, $(M-C_4H_7)^+$ 174, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104 ИК спектр: 1720 (C=N), 1640 (=CH <sub>2</sub> )	C 81,11 H 9,03 N 6,86	$C_{10}H_{23}N$	C 84,23 H 9,12 N 6,65
$M^+$ 215, $(M-C_2H_5)^+$ 186, $(M-C_4H_7)^+$ 160, $(M-C_7H_{13})^+$ 118, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104 ИК спектр: 1690 (C=N), 1640 (=CH <sub>2</sub> )	C 83,50 H 9,63 N 7,07	$C_{13}H_{21}N$	C 83,72 H 9,77 N 6,51
$M^+$ 229, $(M-C_2H_5)^+$ 200, $(M-C_4H_7)^+$ 174, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104 ИК спектр: 1690 (C=N), 1640 (=CH <sub>2</sub> )	C 84,05 H 9,10 N 6,85	$C_{16}H_{25}N$	C 84,23 H 9,12 N 6,65

15 мл ТГФ и 0,1 г натрия, пропускают 2,7 г (0,05 моля) бутадиена. Продукты анализируют и выделяют по п. 1, 4. Получают 6 г (55,8%) продукта VIa или 5,3 г (46%) соединения VIб (табл. 3). Алкилирование соединений IVa, б и Va, б выполняют аналогично. Получают 7,8 г (50%) продукта VIIa, 5,9 г (52%) продукта VIIб, 4,3 г (41%) продукта VIIIa и 4,2 г (38%) продукта VIIIб.

6. Алкилирование смеси азадиенов IXa, б и Xa, б бутадиеном. В реакционную смесь, содержащую 16,1 г (0,075 моля) соединений IXa и Xa, 20 мл ТГФ, 0,1 г натрия и 0,1 г неозона «Д» пропускают 4,1 г (0,075 моля) бутадиена. Продукты анализируют и выделяют по п. 1, 4. Получили 9 г (45%) соединения XIa (табл. 3). Кроме того, идентифицированы 3% 2-(1-этил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенил [4, 5H]-пирролина (XIIa) и 5% 2-(1-этил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенилпиррола (XIIIa). Алкилирование соединений IXб, Xб выполняют аналогично.

7. Конденсация азометинов Ia и Ib. Выполняют п. 2 без подачи в реакционную смесь бутадиена. Данные приведены в табл. 2, 3.

**ՈՒՍՏԱՆԱՍԻՐՎԱԾ ԵՒ ՆԱՏՐԻՈՒՄԸ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՈՎ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅԱՄԲ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

Հ. Յ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ, Ա. Ն. ԳԵՈՒՆԵՑԻԱՆ, Ն. Գ. ՆՈՆԵՉԻԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՒՅԻԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է N-բուտիլիդեն և N-իզոամիլիդենբենզիլամինների և նրանց պրոտոտրոպիկ իզոմերների՝ N-բենզիլիդենբուտիլ-և N-բենզիլիդեն-իզոամիլամինների ալկիլումը բուտադիենով կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ իզոմեր ազոմեթինների ալկիլումը ընթանում է հիմնականում 2-ալկիլ-3-վինիլ-5-ֆենիլպիրոլիդինների առաջացմամբ:

**ALKYLATION OF N-BENZYL ALDIMINES BY BUTADIENE IN THE PRESENCE OF CATALYTIC AMOUNTS OF SODIUM**

A. Ts. KAZARIAN, A. N. GEOLETSIAN, N. G. NONEZIAN, S. K. HAKOPIAN and G. T. MARTIROŠSIAN

The alkylation reaction of N-butylidene- and N-isoamylidene benzyl amines and their prototropic isomers: N-benzylidene butylamine and N-benzylidene isoamylamine by butadiene in the presence of catalytic amounts of sodium has been studied.

The alkylation reaction of the isomeric azomethines has been shown to proceed resulting in mainly, the formation of 2-alkyl-3-vinyl-5-phenyl pyrrolidines.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Серрей А. — Справочник по органическим реакциям. М., Хим. д-т., 1962, с. 188, 189.
2. Геолеция А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.

3. Общий практикум по органической химии/под ред. А. Н. Коста, М., Мир, 1965, с. 358.
4. Choi Jong M. *Epublige Robert W.* -- J. Org. Chem., 1959, v. 54, № 15, p. 1198.
5. Крам Д. — Основы химии карбанионов. М., Мир, 1967, 300 с.
6. Бартон Д., Оллис Д. — Общая органическая химия. М., Мир, 1985, т. 8, с. 196.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 105—113 (1991 г.)*

УДК 547.253.3+547.281+547.282.2

## АЛКИЛИРОВАНИЕ БУТАДИЕНОМ $\alpha$ -С-ЗАМЕЩЕННЫХ N-БЕНЗИЛАЛЬДИМИНОВ

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование  $\alpha$ -С-замещенных N-бензилальдиминов бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что при отсутствии подвижных атомов водорода в  $\alpha$ -положении к иминогруппе реакция с высокой селективностью протекает в направлении 3+2 циклоприсоединения, с образованием производных пирролидина.

Табл. 2, библиографических ссылок 7.

Ранее нами было показано, что при катализируемом натрием взаимодействии N-бензилиминов с изопреном, стиролом и бутадиеном наряду с продуктами 3+2 циклоприсоединения получают продукты  $\alpha$ -С-алкилирования и конденсации [1, 2]. Количество побочных продуктов уменьшалось в зависимости от степени замещенности  $\alpha$ -положения к иминогруппе в карбонильной части молекулы [3, 4].

В связи с этим представляло интерес изучить взаимодействие бутадиена с азометинами, не содержащими подвижных атомов водорода в аллильном положении к иминогруппе.

В настоящем сообщении приводятся данные по алкилированию 2,2-диметил-3-фенилпропилиден-(Ia), 2,2-диметилпентен-4-илиден-(Iб) и 2,2-диметил-5-хлоргексен-4-илиденбензиламинов (Iв) бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия.

Исходные азометины были получены взаимодействием бензиламина с  $\alpha$ -С-замещенными производными изомасляного альдегида, синтезированными по методике [5], алкилированием изомасляного альдегида бензилхлоридом, аллилбромидом и 1,3-дихлорбутеном-2.

Алкилирование иминов Ia, б, в эквимольным количеством бутадиена проводили в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии каталитических количеств натрия при 40—45°. В условиях реакции имеет место имин-иминная изомеризация с образованием прототропных изомеров IIa, б, в. В результате реакции в основном получают соответствующие продукты 3+2 циклоприсоединения—2,3,5-замещенные пирролидины (IIIa, б, в). Кроме того, были идентифицированы продукты их дегидрирования—пирролины IVa, б, в, пирролы Va, б, в