

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 α -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 α -С-замещенных N-бензилальдиминов бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что при отсутствии подвижных атомов водорода в α -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 α -С-алкилирования и конденсации [1, 2]. Количество побочных продуктов уменьшалось в зависимости от степени замещенности α -положения к иминогруппе в карбонильной части молекулы [3, 4].

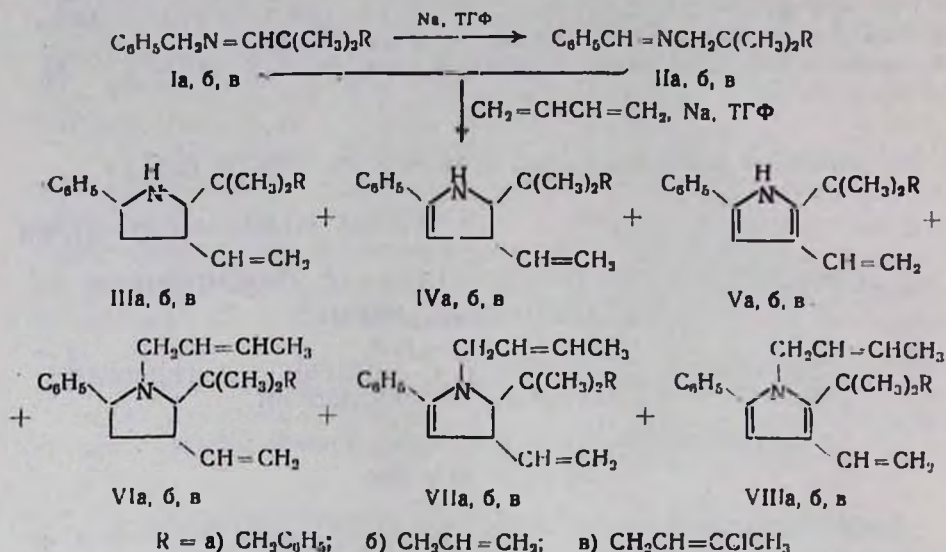
В связи с этим представляло интерес изучить взаимодействие бутадиена с азометинами, не содержащими подвижных атомов водорода в аллильном положении к иминогруппе.

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 α -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

и продукты N-алкилирования полученных гетероциклических соединений: VIa, б, в; VIIa, б, в; VIIIa, б, в.



Хромато-масс-спектрометрическое изучение продуктов реакции и продуктов кислотного гидролиза реакционной смеси подтвердило отсутствие азидиенов (продуктов конденсации и алкилирования) и продуктов их гидролиза—аминов и альдегидов [3]. Продукты 3+2-циклоприсоединения, их N-алкилирования и дегидрирования составляют около 90% от прореагировавших иминов I и II (табл. 1).

Таблица 1

Взаимодействие иминов I и II с бутадиеном, в присутствии каталитических количеств натрия (40—45°, 2 часа, ТГФ)

Имин	Мольное отношение имин: бутадиен	Конверсия, %	Выходы продуктов реакции, мол. %							
			изомерный имин	III	IV	V	VI	VII	VIII	неидентифициров. продукты и смолы
Ia	1:1	84	5	47	11	4	2	6	3	6
Ia	1:2	97	2	30	35	4	5	5	8	8
IIa	1:1	88	1	27	16	8	5	12	11	8
IIб	1:1	80	6	39	10	6	2	8	3	6
IIб	1:2	94	4	27	32	2	6	6	10	7
IIб	1:1	80	2	28	18	7	5	9	7	4
Iв	1:1	76,6	4	29	11	4	32	7	5,5	13
Iв	1:2	84	2	18	29	3	4	5	7	16
IIв	1:1	79	2	20	18	6	7	8	3	15

Строение продуктов III—VIIIa, б, в доказано по данным масс-, ИК и ПМР спектров (табл. 2).

Кроме того, пирролины IVa и VIIa были получены дегидрированием соответственно пирролидинов IIIa и VIa. Соединение VIa получили алкилированием бутадиеном пирролидина IIIa. Встречный синтез

N-замещенного пирролина VIIa был осуществлен также алкилированием пирролина IVa.

При проведении реакции иминов Ia, б, в с двойным мольным количеством бутадиена пирролидины VI становятся основными продуктами реакции. Содержание в реакционной смеси соединения VII также возрастает за счет расходования продукта IV (табл. 1).

Использование вместо иминов Ia, б, в их прототропных изомеров IIa, б, в существенно не влияет на реакцию, с той разницей, что в реакционной смеси возрастает содержание продуктов N-алкилирования и дегидрирования. Этот факт объясняется идентичностью реакционного 2-азааллильного карбаниона для обоих иминов, а также незначительными различиями скоростей ионизации азометинов в ТГФ под действием натрия.

Таким образом, полученные данные показывают, что блокирование аллильного положения к иминогруппе алкильными, алкилароматическими или олефиновыми группами приводит к протеканию реакции между азометином и бутадиеном исключительно в направлении 3-+2-циклоприсоединения. Образующиеся в небольших количествах побочные вещества являются продуктами реакций N-алкилирования и дегидрирования производных пирролидинов.

Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов определяли хроматографически на приборе «ЛХМ-80» (6) с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силиконовый эластомер S—30 на хромосорбе W, размеры стальных колонок 2000 × 3 мм, температура 150—300°) и хромато-масс-спектрометрически на приборе «G C/MS Hewlett-Packard 5980». Спектры ИК снимали на приборе «ИКС-4», ПМР—на приборе «Varian T-60».

1. *Алкилирование изомаляного альдегида алкилгалогенидами* [6]. В четырехлестную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 72 г (1 моль) изомаляного альдегида, 63 г бензола, 95,3 г (0,75 моля) бензилхлорида, 66,4 г (0,83 моля) 50% водного раствора едкого натра и 0,7 г тетрабутиламмонийхлорида. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 3 ч. Затем органический слой экстрагировали и перегоняли. Получили 94 г (58%) 2,2-диметил-3-фенилпропионового альдегида с т. кип. 117—118°/13 мм, n_D^{20} 1,5100, M^+ 162. Аналогично получили 2,2-диметил-4-пентеналь (53%), с т. кип. 112—115°/15 мм, n_D^{20} 1,4439, M^+ 112 и 2,2-диметил-5-хлор-4-гексеналь (45%) с т. кип. 86—89°/27 мм, n_D^{20} 1,4602, M^+ 160, 162.

2. *Получение азометинов I и II*. Синтез иминов Ia, б, в осуществляли конденсацией бензиламина с альдегидами, полученными по п. 1 [7]. Получили Ia с выходом 66%, т. кип. 145—146°/2 мм, n_D^{20} 1,5542, M^+ 251; Ib с выходом 64%, т. кип. 98—100°/5 мм, n_D^{20} 1,5120, M^+ 201; Iv с выходом 33%, т. кип. 120—123°/11 мм, n_D^{20} 1,5230, M^+ 249, 251.

Физико-химические константы и данные элементного анализа

Соединение	Т. кип. °C/мм рт.ст.	Спектры ПМР, δ , м. д.	Масс-спектры, m/e ; ¹ спектры ИК, ν , см ⁻¹	Найдено, %	Брутто- формула	Вычислено, %
1	2	3	4	5	6	7
IIIa	210—213/9 1,5604	7,1—7,2 д (10.1, аром.); 4,2 т (1Н, NH); 5,6—5,9 м (1Н, —CH=); 4,8—5,1 м (2Н, =CH ₂); 4,2 кв (1Н, CHC ₆ H ₅), 2,6 с (2Н, CH ₂ C ₆ H ₅); 2,0—2,3 м (1Н, CH); 2,8—2,9 м (1Н, CH); 1,6 т (2Н, CH ₂); 0,9 с (6Н, CH ₃)	M ⁺ 305, (M—CH ₃) ⁺ 290, (M—CH ₂ C ₆ H ₅) ⁺ 214, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 228, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, (C ₆ H ₅) ⁺ 77. Спектр ИК: 3300 (NH), 1640, 3090 (=CH ₂)	C 86,23 H 8,75 N 5,61	C ₂₂ H ₂₇ N	C 86,56 H 8,85 N 4,59
IIIб	168—169/3 1,5590	7,1 с (5Н, аром.); 4,2 т (1Н, NH); 5,6—6,3 м (2Н, —CH=); 4,8—5,1 м (4Н, —CH ₂); 4,2 кв (1Н, C ₆ H ₅ CH), 1,9 д (2Н, CH ₂ =); 2,0—2,3 м (1Н, CH); 2,8—2,9 м (1Н, CH). 1,6 т (2Н, CH ₂); 0,9 с (6Н, CH ₃)	M ⁺ 255, (M—CH ₃) ⁺ 240, (M—C ₃ H ₅) ⁺ 214, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 178, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, Спектр ИК; 3300 (NH) 1640, 3090 (=CH ₂)	C 84,53 H 9,68 N 5,79	C ₁₈ H ₂₅ N	C 84,70 H 9,80 N 5,49
IIIв	165—168/15 1,5491	7,1 с (5Н, аром.), 4,2 уш. с (1Н, NH); 5,6—6,7 м (2Н, —CH=); 4,8—5,1 м (2Н, CH ₂); 4,2 кв (1Н, CHC ₆ H ₅); 3,6—3,7 д (2Н, CH ₂ CH=); 2,4 с (3Н, CH ₃); 2,0—2,3 м (1Н, CH); 2,8—2,9 м (1Н, CH); 1,6 т (2Н, CH ₂); 0,9 с (6Н, CH)	M ⁺ 303, 305, (M—Cl) ⁺ 268, (M—C ₆ H ₅ Cl) ⁺ 214, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 226, 228, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, (C ₇ H ₇) ⁺ 91 Спектр ИК: 3300 (NH), 1640, 3090 (=CH ₂), 870 (Cl)	C 75,02 H 8,48 N 4,97 Cl 11,53	C ₁₉ H ₂₆ NCI	C 75,12 H 8,56 N 4,61 Cl 11,69
IVa	228—239/9 1,5710	7,1—7,25 м (10Н, аром.); 4,2 уш. с (1Н, NH); 5,6—6,7 м (2Н, CH=); 4,8—5,1 д (2Н, —CH ₂); 4,6—4,8 т (1Н, CH); 2,6 с (2Н, CH ₂ C ₆ H ₅); 4,8—5,2 т (1Н, CH); 0,9 с (6Н, CH ₃)	M ⁺ 303, (M—CH ₃) ⁺ 288, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 226, (M—C ₇ H ₇) ⁺ 212, M—(CH ₃) ₂ CCH ₂ C ₆ H ₅ ⁺ 170. Спектр ИК: 1840, 3090 (=CH ₂) 3300 (NH)	C 86,95 H 8,20 N 4,85	C ₂₂ H ₂₅ N	C 87,12 H 8,25 N 4,62

1	2	3
IV6	179—182/3 1,5690	
IVB	182—183/15 1,5523	7,1 с (5H, аром.); 4,2 уш. с (1H, NH); 5,6—6,7 м (3 τ , —CH); 4,8—5,1 д (2H, =CH ₂); 3,4 д (2H, CH ₂); 2,8—2,9 д (1H, CH); 2,3 с (3H, CH ₃ CCl); 2,0—2,3 м (1H, CH); 1,0 с (6H, CH ₃)
Va	240—242/9 1,5808	7,1 с (5H, аром.); 6,8—7,3 м (5H, аром.); 7,3 уш. с (1H, NH); 6,4—6,8 м (2H, —CH=); 5,4—5,9 д (2H, =CH ₂); 2,7 с (2H, CH ₂); 1,25 с (6H, CH ₃)
V6	190—191/3 1,5723	7,3 уш. с (1H, NH); 6,8—7,2 м (5H, аром.); 6,3—6,8 м (2H, —CH=); 5,6 м (1H, —CH=); 5,4—5,9 д (2H, =CH ₂); 4,6—5,5 д (2H, =CH ₂); 1,9 д (2H, CH ₃); 1,25 с (6H, CH ₃)
VB	190—194/15 1,5598	

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M^+ 253, $(M-C_8H_5)^+$ 176, $(M-C_8H_5)^+$ 212, $(C_8H_5CH-N)^+$ 104. Спектр ИК: 3300 (NH), 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 85,21 H 9,02 N 5,59	$C_{18}H_{21}N$	C 85,37 H 9,09 N 5,53
M^+ 301, 303, $(M-Cl)^+$ 266, $(M-C_4H_6Cl)^+$ 212, $(M-C_8H_6)^+$ 224, 226 $(C_8H_6CH=N)^+$ 104, Спектр ИК: 3300 (NH), 1640, 3090, ($=CH_2$), 870 (Cl)	C 75,63 H 7,85 N 4,84 Cl 11,63	$C_{10}H_{21}NCl$	C 75,74 H 7,97 N 4,65 Cl 11,79
M^+ 301, $(M-CH_3)^+$ 286, $(M-C_8H_5)^+$ 224, $(M-CH_2C_8H_5)^+$ 210, $M-(CH_3)_2CCH_2C_8H_5)^+$ 170, $(M-CH=NH)^+$ 272. Спектр ИК: 3300—3500 (NH), 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 87,33 H 7,45 N 5,22	$C_{27}H_{29}N$	C 87,71 H 7,64 N 4,65
M^+ 251, $(M-C_8H_5)^+$ 174, $(M-C_8H_5)^+$ 210, $(C_8H_5CH-N)^+$ 104	C 85,70 H 8,13 N 6,17	$C_{18}H_{21}N$	C 86,05 H 8,37 N 5,58
M^+ 299, 301, $(M-Cl)^+$ 264, $(M-C_4H_6Cl)^+$ 210, $(C_8H_5CH=N)^+$ 104, $(M-C_8H_6)^+$ 222, 224	C 75,53 H 7,57 N 4,90 Cl 11,95	$C_{10}H_{21}NCl$	C 76,12 H 7,36 N 4,6 Cl 11,84

1	2	3
VIa	230-233/9 1,5788	7,1-7,15 д (10H, аром.); 5,6-6,5 м (3H, CH=); 5,1 д (2H, =CH ₂); 4,2 кв (1H, CHC ₆ H ₅); 2,6 с (2H, CH ₂ C ₆ H ₅); 2,3 д (3H, CH ₃); 2,0-2,3 м (1H, CH); 2,8-2,9 м (1H, CH); 3,2-3,4 д (2H, CH ₂); 1,6 τ (2H, CH ₂); 0,9 с (6H, CH ₃)
VIб	201-202/3 1,5810	
VIв	205-2 8/15 1,5730	
VIIa	243-244/9 1,5848	7,1 с (5H, аром.); 6,6-7,1 м (5H, аром.); 5,6-6,7 м (4H, -CH-); 4,8-5,2 д (2H, =CH ₂); 2,8-2,9 д (1H, CH); 2,6 с (2H, CH ₂ C ₆ H ₅); 3,2-3,4 д (2H, CH ₂); 2,1 д (1H, CH); 1,7 д (3H, CH ₃); 1,0 с (6H, CH ₃)
VIIб	213-215/3	

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M^+ 359, $(M-CH_3)^+$ 341, $(M-CH_2C_6H_5)^+$ 268, $(M-C_4H_7)^+$ 304, $(M-C_6H_5)^+$ 282, $(C_6H_5)^+$ 77, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104. Спектр ИК: 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 86,72 H 9,05 N 4,23	$C_{20}H_{33}N$	C 86,9 H 9,19 N 3,89
M^+ 309, $(M-CH_3)^+$ 295, $(M-C_3H_5)^+$ 268, $(M-C_6H_{11})^+$ 266, $(M-C_6H_5)^+$ 232, $(M-C_4H_7)^+$ 254, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104,	C 84,98 H 10,22 N 4,80	$C_{22}H_{31}N$	C 85,44 H 10,03 N 4,53
M^+ 357, 359 $(M-CH_3)^+$ 342, 344, $(M-Cl)^+$ 322, $(M-C_4H_7)^+$ 302, 304, $(M-C_4H_5Cl)^+$ 269, $(C_6H_5CH=)^+$ 104, $(M-C_6H_{11})^+$ 274, 276. Спектр ИК: 1640, 3090 ($=CH_2$), 870 (Cl)	C 77,20 H 8,75 N 4,15 Cl 9,90	$C_{22}H_{32}Cl$	C 77,31 H 8,83 N 3,92 Cl 9,94
M^+ 357, $(M-CH_3)$ 342, $(M-CH_2C_6H_5)^+$ 266, $(M-C_4H_7)^+$ 302, $(M-C_6H_5)^+$ 280, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104. Спектр ИК: 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 87,22 H 8,52 N 4,26	$C_{25}H_{31}N$	C 87,40 H 8,68 N 3,92
M^+ 397, $(M-CH_3)^+$ 293, $(M-C_3H_5)^+$ 266, $(M-C_6H_{11})^+$ 224, $(M-C_6H_5)^+$ 230, $(M-C_4H_7)^+$ 254, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104	C 85,54 H 9,37 N 5,09	$C_{22}H_{29}N$	C 85,99 H 9,45 N 4,56

1	2	3
VIa	220—222/15 1.5862	
VIIa	250—253/9 1.5910	7,1 с (5H, аром.); 6,8—7,3 м (5H, аром.); 6,3—6,8 м (2H, —CH=); 5,6—5,7 м (2H, —CH=); 5,4—5,9 м (2H, =CH ₂); 4,3 д (2H, NCH ₂); 2,7 м (2H, CH ₂); 1,7 д (3H, CH ₃); 1,25 с (6H, CH ₃)
VIIб	220—221/3 1.5922	6,8—7,2 м (5H, аром.); 6,3—6,8 м (2H, —CH=); 5,6—6,0 м (3H, —CH=); 4,6—5,9 м (4H, =CH ₂); 4,3 д (2H, CH ₂); 1,9 д (2H, CH ₂); 1,7 д (3H, CH ₃); 1,2 с (6H, CH ₃)
VIIIa	230—231/15 1.5931	

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M^+ 355, 357, $(M-CH_3)^+$ 340, 342, $(M-Cl)^+$ 320, $(M-C_2H_5)^+$ 300, 302, $(M-C_2H_5Cl)^+$ 267, $(C_8H_5CH=N)^+$ 104	C 77,63 H 8,38 N 4,14 Cl 9,85	$C_{23}H_{33}NCl$	C 77,74 H 8,45 N 3,91 Cl 10,0
M^+ 355, $(M-CH_3)$ 340, $(M-CH_2C_6H_5)^+$ 264, $(M-C_4H_7)^+$ 302, $(M-C_4H_7)^+$ 320, $(M-CH=NH)^+$ 326. Спектр ИК: 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 87,41 H 8,47 N 4,12	$C_{20}H_{29}N$	C 87,89 H 8,17 N 3,94
M^+ 305, $(M-CH_3)^+$ 291, $(M-C_7H_5)^+$ 264, $(M-C_6H_{11})^+$ 222, $(M-C_6H_5)^+$ 228, $(M-C_4H_7)^+$ 252, $(M-CH=NH)^+$ 276	C 86,97 H 8,75 N 4,28	$C_{22}H_{27}N$	C 86,56 H 8,97 N 4,17
M^+ 353, 355, $(M-CH_3)^+$ 338, 340, $(M-Cl)^+$ 318, $(M-C_4H_7)$ 298, 300 $(M-C_2H_5Cl)^+$ 265, $(M-HCl)^+$ 317	C 78,12 H 7,65 N 3,43 Cl 10,80	$C_{23}H_{29}NCl$	C 78,08 H 7,92 N 3,96 Cl 10,01

Имины IIa, б, в получали изомеризацией соответственно иминов Ia, б, в [3].

3. *Взаимодействие иминов Ia, б, в, с бутадиеном.* В четыреххлористую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным ацетоновым холодильником (-60°), через который непрореагировавший бутадиен возвращается в колбу, термометром и трубкой для подачи бутадиена, помещают 20,1—25,1 г (0,1 моля) иминов Ia, б или в, 25 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д». В реакционную смесь подавали газообразный бутадиен, испаряющийся при нагревании 5,4 г (0,1 моля) или 10,8 г (0,2 моля) жидкого бутадиена (-60°). В процессе реакции происходит повышение температуры до $40-45^{\circ}$. После подачи бутадиена реакционную смесь продолжали перемешивать в течение 1 ч. После удаления растворителя дробной перегонкой получили продукты IIIa, б или в. Данные по выходам различных продуктов реакций и их физико-химические константы приведены в табл. 1, 2.

4. *Дегидрирование производных пирролидина IIIa, б и в.* Соединения IIIa, б и в в количествах 12,8—15,3 г (0,05 моля) нагревали в течение 5 ч при $200-250^{\circ}$ в присутствии катализатора—палладия на животном угле, взятом в количестве 5 вес. % от исходного IIIa, б или в. Затем продукты реакции перегоняли и выделяли продукты: IVa 3,1 г (20,4%) и Va 4,4 г (29,2%); или продукты: IVб 2,29 г (18,1%) и Vб 3,89 г (31,0%); или IVв 1,54 г (10,2%) и Vв 3,36 г (22,4%). Физико-химические константы приведены в табл. 2.

5. *Взаимодействие соединений III и Va, б, в с бутадиеном.* Реакции проводили аналогично примеру 1. Получали соответственно продукты VIa, б, в, и VIIa, б, в. Физико-химические константы приведены в табл. 2.

6. *Дегидрирование соединения VIa.* Реакцию проводили аналогично примеру 4. Выделили продукт VIIa (28,5%), по физико-химическим константам идентичный соответствующим соединениям из оп. 2 и продукту VIIa из оп. 5.

**α-C-SbղԱԿԱԿԱԾ N-ԲԵՆԶԻԼԱԴԻՄԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ
ԲՈՒՏԱԴԻՆՆՈՎ**

Ա. Ն. ԳՆՈՒԵՑՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԻՍԱԲՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ Ե Պ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է L-C-տեղակալված N-բենզիլադիմինների ալկիլումբր բուտադիենով կատալիտիկ քանակության նատրիումի ներկայությամբ, Յուլյց է տրված, որ խմինխմբի նկատմամբ α-դիրքում շարժուն շրածնի ատոմների բացակայությամբ ռեակցիան ընթանում է ընտրողական 3+2 ցիկլոմիացման ուղղությամբ, պիրոլիդինի ածանցյալների առաջացմամբ:

α -C-SUBSTITUTED-N-BENZALDIMINES ALKYLATION BY BUTADIENE

A. N. GEOLETSIAN, A. T. KAZARIAN, S. O. MISARIAN,
E. A. GRIGORIAN, S. K. HAKOPIAN and G. T. MARTIROSSIAN

Alkylation of α -C-substituted N-benzaldimenes by butadiene in the presence of the catalytic amounts of sodium has been studied. It has been shown that in the absence of the mobile hydrogen atoms in α -position in respect of imino-group the reaction proceeds as highly selective 3+2 cycloaddition reaction resulting in the formation of pyrrolidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 913.
2. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мирикян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 12, с. 979.
3. Казарян А. Ц., Геолецян А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с.
4. Геолецян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.
5. Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 938.
6. Hans K. Dielt, Kent C. Brunok — Tetrah. Lett, 1973, № 15, S 1275.
7. Tollats R. — Bull. Soc. Chem. Fr. 1917, n. 7-8, p. 716.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 113-117 (1991 г.)

УДК 547.491+781.307+547..11

РЕАКЦИИ ХЛОРАЛЬАМИДОВ И ХЛОРАЛЬГИДРАЗИДОВ С ИЗОЦИАНАТАМИ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 13 IV 1990

Показано, что хлоральамиды и хлоральгидразиды арилокснуксусных кислот легко реагируют с изоцианатами, образуя соответствующие карбамоилпроизводные. Между тем, хлоральамиды сульфокислот с изоцианатами образуют продукты декарбокслирования промежуточных карбамоилпроизводных— α -ариламино- β,β -трихлорэтиларилсульфамиды.

Табл. 3, библиография 2.

Ввиду наличия электроакцепторного ацильного радикала у NH-группы амидов кислот скорость их реакции с изоцианатами резко понижена по сравнению с аминами. Поэтому ожидаемые производные ацилмочевин образуются в жестких условиях при повышенной температуре. Нами было установлено, что амиды арилокснуксусных кислот, в отличие от соответствующих гидразидов, с изоцианатами вообще не реагируют.