

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-ЦИКЛОПЕНТИЛИДЕН- И N-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНОВ С БУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

А. Ц. КАЗАРЯН, А. Н. ГЕОЛЕЦЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование N-циклопентилиден- и N-циклогекселиденбензиламинов бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Установлено, что основными являются продукты 3+2-циклоприсоединения—спироциклические пирролидины, продукты их N-алкилирования бутадиеном и дегидрирования до спироциклических пирролинов.

Определены основные направления протекания конкурирующих реакций и идентифицированы соответствующие побочные продукты.

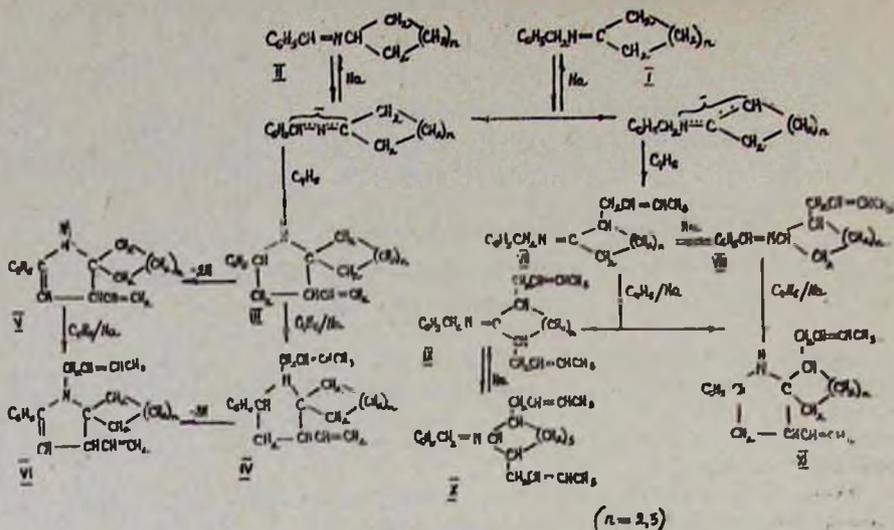
Табл. 2, библиографических ссылок 8.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии N-циклопентилиден- (Ia) и циклогекселиденбензиламинов (Iб) со стирилом получают спироциклические производные пирролидина [1]. Взаимодействие N-бензилальдиминов и α -метил-N-бензилиденбензиламина с бутадиеном также приводит к образованию замещенных пирролидинов [2—4]. В связи с этим представляло определенный теоретический и практический интерес изучение возможности синтеза спироциклических производных пирролидина с использованием легкодоступных бутадиена, бензиламина и циклических кетонов—циклопентанона и циклогексанона.

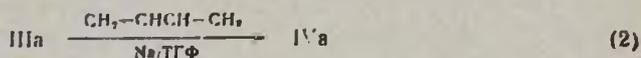
Реакции алкилирования азометинов Ia, б бутадиеном проводили в тетрагидрофуране (ТГФ) в присутствии каталитических количеств металлического натрия при 40—45°, т. к. в этих условиях выход продуктов 3+2-циклоприсоединения значительно выше выхода побочных продуктов α -С-алкилирования и конденсации [2].

Как и ожидалось, при взаимодействии иминов Ia, б с бутадиеном образуются, в основном, производные пирролидина II, в небольших количествах, продукты их дегидрирования, N-алкилирования, α -С-алкилирования и конденсации исходных азометинов (сх. 1, табл. 1).

Как видно из табл. 1, при взаимодействии эквимольных количеств азометинов Ia, б с бутадиеном основными продуктами реакции являются спироциклические производные пирролидина IIIa или IIIб (оп. 1, 6). Увеличение количества бутадиена (оп. 2 и 7) сопровождается снижением выходов продуктов IIIa, б и образованием в качестве основных продуктов N-замещенных пирролидинов IVa или IVб.

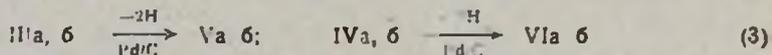


Структура спироциклических пирролидинов IIIa и IIIб установлена по данным ИК, ПМР и масс-спектров. Строение соединений IVa, б, кроме физико-химических методов, подтверждено их синтезом из соединений IIIa и IIIб (2) и хромато-масс-спектрометрической идентификацией продуктов N-алкилирования.



Производные пирролидина III и IV в условиях реакции частично легидрируются до пирролинов V и VI, однако дальнейшее дегидрирование до пирролов [3] не происходит. Отметим, что образование пирролинов и пирролов в результате дегидрирования первичных продуктов анионного 3+2-циклоприсоединения (пирролидинов и пирролинов) было описано в работах Кауфмана и соавт. [5, 6] и подтверждено нами [2—4]. Однако представляет интерес то, что дегидрирование пирролинов до пирролов происходит только при наличии атома водорода во втором положении гетероцикла. Двухзамещенные во втором положении пирролидины дегидрируются до пирролинов.

Дегидрированием на палладиевом катализаторе продуктов IIIa, б и IVa, б получены индивидуальные спироциклические пирролины Va, б и VIa, б, что подтверждает как их строение, так и механизм их образования в реакции алкилирования иминов Ia, б бутadiеном.



Взаимодействие иминов Ia, б с бутadiеном приводит также к образованию небольшого числа продуктов α -C-алкилирования, среди которых идентифицированы продукты моно- (VIIa, б, VIIIa, б) и диалкилирования (IXa, б, Xa, б). Примечательно, что если в течение реакции, по данным хроматографического анализа, соотношение продуктов VIIa:VIIIa равно 2,5:1, VIIб:VIIIб—3:1, IXa:Ха—2:1 и IXб:Хб—

3,5:1, то при завершении реакции через 2 ч (табл. 1) эти соотношения соответственно равны 1:3; 1:2,5; 1:4,5, и 1:5.

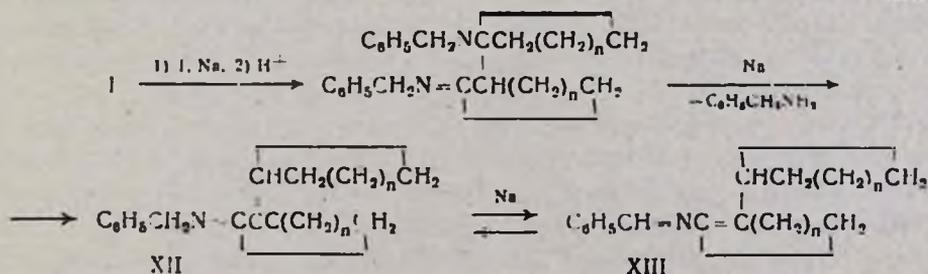
Продукты α -С-алкилирования VII и VIII также подвергаются циклоалкилированию бутадиеном с образованием спироциклического производного пирролидина (XI). Выход этого продукта существенно увеличивается при использовании избытка бутадиена (табл. 1, оп. 2, 5, 7, 9). Строение соединений XI а,б установлено хромато-масс-спектрометрически по молекулярному весу и фрагментации. Продукты дегидрирования и N-алкилирования спиропирролидинов XIa,б не были идентифицированы, вероятно, вследствие их незначительного содержания в продуктах реакции.

Таблица 1

Алкилирование иминов Ia и Ib бутадиеном в присутствии натрия
(10 мол. % натрия, 2 ч, 40—45° в ТГ D)

Опыт №	Имин	Мольное отношение имин : бутадиен	Конверсия имина, %	Выходы продуктов реакции, мол. %													Неидентифицированные соединения и смолы
				III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	б нггалин		
1	Ia	1:1	95	16	31	12	12	3	1	4	1	3	1	3	1	5	
2	Ia	1:2	93	2	20	26	4	10	2	7	1	4	7	2	4	7	
3	Ia*	1:1	88	73	—	—	—	—	—	—	—	—	3	5	3	4	
4	I'a	1:1	77	2	31	18	4	3	1	5	1	5	2	1	1	6	
5	IIa	1:2	92	1	19	23	9	11	2	7	1	4	5	1	3	12	
6	Ib	1:1	96	10	32	12	9	5	1	6	2	7	3	2	3	3	
7	Ib	1:2	95	3	17	22	10	7	2	9	2	10	7	2	4	2	
8	Ib	1:1	86	3	28	19	8	6	1	5	1	4	2	1	4	2	
9	IIb	1:2	97	4	20	24	12	7	2	8	1	4	5	2	4	3	

Если α -С-алкилирование иминов Ia,б бутадиеном протекает по механизму реакции Михаэля [7], то α -С-алкилирование исходным имином напоминает механизм альдольных конденсаций. Продукты конденсации представляют собой изомерные сопряженные азидиены XII и XIII, присутствующие в соотношении примерно 1:2, и бензил-амин (4).



С целью выделения идентификации продуктов конденсации XII и XIII исходные имины выдерживали в присутствии натрия в ТГФ

в течение 2 ч без добавления бутадиена (табл. 1, оп. 3). Были получены азидины XIIa и XIIb, бензиламин, имин II, смолы и ряд других продуктов полиалкилирования, поликонденсаций, переиминирования, идентифицированных хромато-масс-спектрометрически.

Исходные имины Ia, б в условиях алкилирования бутадиеном легко подвергаются имин-иминовой изомеризации с образованием азометинов IIa, б (табл. 1, сх. 1). Азометины IIa, б также могут алкилироваться бутадиеном с образованием, главным образом, продуктов 3-2-циклоприсоединения. Выходы продуктов α -С-алкилирования и конденсации на прореагировавшие имины при использовании азометинов IIa, б ниже, чем в случае Ia, б (оп. 4, 5, 8, 9). Причина этого, вероятно, заключается в том, что металлизирование иминов структуры II приводит исключительно к 2-азааллильным анионам, для которых затруднены реакции α -С-алкилирования [3, 8].

Таким образом, анионное 3-2-циклоалкилирование иминов Ia, б и IIa, б бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия позволяет с высокими выходами получать спироциклические производные пирролидинов и пирролинов. Метод может найти широкое применение в органическом синтезе благодаря простоте синтезов и легкодоступности исходных веществ.

Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена хроматографически на приборе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 м/мин, неподвижная фаза—5% силикоксанового 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. *Взаимодействие азометинов Ia, б и IIa, б с бутадиеном.* В четырехрубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, охлаждаемым ацетоном (—60°), и трубкой для подачи бутадиена, помещают 17,3 г (0,1 моля) имина Ia, 25 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г ингибитора (неозон Д). При комнатной температуре в реакционную смесь пропускают 5,4 г (0,1 моля) или 10,8 г (0,2 моля) газообразного бутадиена со скоростью 0,25 мл/мин. После подачи бутадиена реакционную смесь продолжают перемешивать в течение 1 ч. После отделения органического слоя его анализируют хроматографически и хромато-масс-спектрометрически. Затем растворитель испаряют и ректификацией в вакууме получают продукт IIIa. Содержание остальных продуктов реакции определяют хроматографическим методом внутренней стандартизации относительно III. Данные по выходам продуктов IIIa—XIIIa и физико-химические константы продукта IIIa приведены в табл. 1. 2. Алкилирование бутадиеном иминов IIa, Ib. IIб выполняли аналогично.

Физико-химические константы и данные элементарного анализа

Соединение	Т. кип., °С/мм рт.ст.	Спектры ПМР, δ , м. д.	Масс-спектры, ИК спектры, ν , см ⁻¹	Найдено, %	Брутто- формула	Вычислено, %
1	2	3	4	5	6	7
IIIa	156-158,5 1,5400	7,1 с (5H, аром), 5,6-5,9 м (1H, =CH), 4,8 д (2H, =CH ₂), 2,0 с (1H, NH), 3,0-3,3 кв (1H, CH ₂ C ₆ H ₅), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,2-1,4 м (6H, CH ₂), 2,0-2,2 м (1H, CH)	M ⁺ 227, (M-4H) ⁺ 223, (M-C ₆ H ₅) ⁺ 150, (M-C ₂ H ₅) ⁺ 199, (M-C ₄ H ₉) ⁺ 171, (M-4H, -C ₂ H ₅) ⁺ 195, (M-C ₄ H ₉ , -4H) ⁺ 167, (C ₉ H ₇) ⁺ 115, ИК спектр: 3 00 (NH), 1640 (=CH ₂)	C 84,38 H 9,15 N 5,47	C ₁₆ H ₂₁ N	C 84,59 H 9,25 N 6,17
IIIb	160-162,5 1,5442	7,1 с (5H, аром), 5,6-5,9 м (1H, =CH), 4,8 м (2H, =CH ₂), 2,0 уш (1H, NH), 3,1-3,3 кв (1H, CHC ₆ H ₅), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,1-1,5 м (8H, CH ₂), 2,0-2,2 м (1H, CH)	M ⁺ 241, (M-4H) ⁺ 237, (M-C ₆ H ₅) ⁺ 164, (M-C ₂ H ₅) ⁺ 211, (M-4H, -C ₂ H ₅) ⁺ 207, (M-C ₄ H ₉) ⁺ 183, (M-4,1, -C ₄ H ₉) ⁺ 179, (C ₉ H ₇) ⁺ 115 ИК спектр: 3300 (NH), 1640 (=CH ₂)	C 84,51 H 9,30 N 6,39	C ₁₇ H ₂₃ N	C 84,64 H 9,54 R 5,81
IVa	177-180,5 1,5610	7,1 с (5H, аром), 5,6-5,9 м (3H, =CH-), 4,9 м (2', =CH ₂), 4,1-4,3 м (4H, CHC ₆ H ₅), 3,2-3,4 д (2H, CH ₂ N), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,8 д (3H, CH ₃), 2,0-2,3 м (1H, CH), 1,2-1,5 м (6H, CH ₂)	M ⁺ 281, (M-H) ⁺ 280, (M-C ₆ H ₅) ⁺ 204, (M-C ₃ H ₇) ⁺ 240, (M-3H, -C ₃ H ₇) ⁺ 237, (M-3H, -C ₂ H ₅) ⁺ 250, (M-3H, -C ₄ H ₉) ⁺ 222, (C ₉ H ₇) ⁺ 115, (M-CH ₃) ⁺ 266, (M-H, -CH ₃) 265	C 85,20 H 9,47 N 5,33	C ₂₀ H ₂₇ N	C 85,40 H 9,61 N 4,95
IVb	181-183,5 1,5635		M ⁺ 295, (M-H) ⁺ 294, (M-3H) ⁺ 292, (M-C ₆ H ₅) 218, (M-C ₂ H ₅) ⁺ 267, (M-3H, -C ₂ H ₅) ⁺ 264, (M-C ₄ H ₉) ⁺ 239, (M-3H, -C ₄ H ₉) ⁺ 236, (C ₉ H ₇) ⁺ 115, (M-CH ₃) ⁺ 280, (M-H, -CH ₃) ⁺ 279	C 85,31 H 9,70 N 4,99	C ₂₁ H ₂₉ N	C 85,43 H 9,83 N 4,74

1	2	3
Va	169 - 171/5 1,5580	7,1 с (5H, аром), 5,6-6,6 м (2H, -CH-), 4,8 м (2H, CH ₂), 2,6 уш (1H, NH), 2,3-2,6 м (1H, CH), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,5-1,8 м (6H, CH ₃)
V6	170-174/5 1,5510	7,1 с (5H, аром), 5,6-6,6 м (2H, -CH-), 4,8 м (2H, =CH ₂), 4,6 уш (1H, NH), 2,3-2,6 м (1H, CH), 2,2-2,5 м (4H, CH ₂), 1,1-1,5 м (6H, CH ₃)
Via	190-191/5 1,5744	7,1 с (5H, аром), 5,6-6,7 м (4H, =CH-), 4,8 м (2H, -CH ₂), 2,3-2,6 м (1H, CH), 3,2-3,4 д (2H, NCH ₂), 2,2-2,4 м (4H, CH ₂), 1,8 д (3H, CH ₃), 1,2-1,7 м (4H, CH ₂)

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
$M^+ 225, (M-H)^+ 291, (M-C_6H_5)^+ 148,$ $(M-C_4H_9)^+ 171, (M-H, -C_4H_9)^+ 170,$ $(M-CH_2=CHCH=C\langle \square \rangle)^+, 117,$	C 85,10 H 8,21 N 6,69	$C_{16}H_{19}N$	C 85,33 H 8,44 N 6,23
$(C_6H_5CH=NH)^+ 105, (C_7H_7)^+ 91$ ИК спектр: 3300 (NH), 1640 (=CH ₂)			
$M^+ 239, (M-H)^+ 238, (M-C_4H_9)^+ 183,$ $(M-H, -C_4H_9)^+ 182,$ $(M-CH_2=CHCH=H\langle \text{Cyclohexane} \rangle)^+ 131,$	C 85,23 H 8,55 N 6,22	$C_{17}H_{21}N$	C 85,35 H 8,78 N 5,86
$(C_6H_5CH=NH)^+ 105, (C_7H_7)^+ 91$ ИК спектр: 3300 (NH), 1640 (=CH ₂)			
$M^+ 279, (M-H)^+ 278, (M-C_4H_9)^+ 225,$ $(M-H, -C_4H_9)^+ 224, (M-CH_2)^+ 264,$ $(M-CH_2=CHCH=C\langle \square \rangle)^+ 171,$	C 85,92 H 8,70 N 5,45	$C_{20}H_{25}N$	C 86,02 H 8,91 N 5,03
$(C_6H_5CH=NH)^+ 105, (C_7H_7)^+ 91,$ $(C_6H_5CH=NCH)^+ 117$			

1	2	3
VI6	195—196/5 1,5715	
VI a	150—154 5 1,5187	7,1 с (H, аром), 5,6—6,3 м (2H, —CH=). 3,4—3,5 д (2H, C ₆ H ₅ CH ₂). 2,5—2,9 м (1H, CH). 2,3—2,7 м (2H, CH ₂). 2,0—2,2 τ (2H, CH ₂ CH=), 1,7 д (3H, CH ₃) 1,2—1,4 м (4H, CH ₂)
VII6	170—171/5 1,6550	
VIIIa	159—162/5 1,5408	7,1—7,8 м (5H, аром), 9,6 с (III, CH=N), 5,6—6,3 м (2H, —CH=) 3,1—3,3 м (1H, CH), 2,0—2,2 τ (2H, CH ₂ CH=), 2,0 м (1H, CH), 1,7 д (3H, CH ₃) 1,2—1,5 м (6H, CH ₂)
VIII6	175—178/5 1,5603	

4	5	6	7
$M^+ 293, (M-H)^+ 292 (M-CH_3)^+ 278,$ $(M-C_4H_8)^+ 237, (M-H, -C_4H_8)^+ 236,$ $(M-C_3H_5)^+ 252,$	C 85,78 H 9,02 N 5,20	$C_{21}H_{25}N$	C 86,00 H 9,21 N 4,79
$(M-CH_2=CHCH=C \langle \text{Cyclohexane ring} \rangle)^+$ $(C_8H_8CH \equiv NH)^+ 105, (C_7H_7)^+ 91,$ $(C_8H_8CH = NCH)^+ 117,$			
$M^+ 227, (M-H)^+ 226, (M-CH_3)^+ 212,$ $(M-C_4H_7)^+ 171, (M-C_6H_5)^+ 150,$ $(C_8H_5CH = NH)^+ 105, (C_8H_5CH = NCH)^+ 117,$ I К спектр: 1700 (C-H), 1640, 3090 (=CH ₂)	C 84,40 H 9,07 N 6,53	$C_{16}H_{21}N$	C 85,58 H 9,25 N 6,17
$M^+ 241, (M-H)^+ 240, (M-CH_3)^+ 236,$ $(M-C_4H_7)^+ 186, (M-C_6H_5)^+ 161,$ $(C_8H_5C \equiv NCH)^+ 117, (C_8H_5CH = NH)^+ 105$	C 84,48 H 9,51 N 6,01	$C_{17}H_{23}N$	C 84,64 H 9,54 N 5,81
$M^+ 227, (M-H)^+ 226, (M-CH_3)^+ 212,$ $(M-C_6H_5CN)^+ 113, (M-C_2H_4)^+ 199,$ $(M-C_4H_7)^+ 172, (C_8H_5CH = N)^+ 104,$ $(M-C_6H_5)^+ 150$	C 84,19 H 9,12 N 5,69	$C_{16}H_{21}N$	C 84,58 H 9,25 N 6,17
$M^+ 241, (M-H)^+ 240, (M-CH_3)^+ 226,$ $(M-C_6H_5)^+ 164, (M-C_4H_7)^+ 186,$ $(M-C_4H_8, -H)^+ 184, (M-C_2H_4, -H)^+ 212,$ $(C_8H_5CH = N)^+ 104$	C 84,52 H 9,27 N 6,21	$C_{17}H_{23}N$	C 84,64 H 9,51 N 5,81

1	2	3
IXa	170-173.5 1,5602	7,1 с (5H, аром). 5,6-6,3 м (1H, -CH=), 3,4-3,5 д (2H, CH ₂ C ₆ H ₅), 2,5-2,9 м (1H, 6H), 2,0-2,2 м (4H, CH ₂ CH=), 1,7 д (6H, CH ₃), 1,2-1,4 м (4H, CH ₂)
IXб	179-180/5 1,5622	
Xa	179-180.5 1,5613	7,1-7,8 м (5H, аром), 9,6 с (1H, CH=N), 5,6-6,3 м (4H, -CH=), 3,1-3,3 м (1H, NCH), 2,0-2,2 т (2H, CH ₂ CH=), 2,0 м (2H, CH), 1,7 д (6 l, CH ₃), 1,2-1,4 м (4H, CH ₂)
Xб	185-187/5 1,5660	
XIa	194-195/5 1,5678	7,1 м (5H, аром), 5,2 уш (4H, NH), 5,6 м (3H, -CH-), 4,8 м (2H, -CH ₂), 4,1-4,3 м (1H, CHC ₆ H ₅), 2,0-2,4 т (4H, CH ₂ CH=), 2,0-2,4 т (4H, CH ₂ CH=), 2,0-2,3 м (2H, CH), 1,7 д (3H, CH ₃), 1,2-1,5 м (3H, CH ₂)

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M^+ 231, $(M-H)^+$ 280, $(M-CH_3)^+$ 266, $(M-C_6H_5)^+$ 204, $(M-C_4H_7)^+$ 266, $(C_6H_5CH=NCH)^+$ 117, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104	C 85,07 H 9,75 N 5,53	$C_{20}H_{27}N$	C 85,40 H 9,61 N 4,95
M^+ 295, $(M-H)^+$ 284, $(M-CH_3)^+$ 280, $(M-C_6H_5)^+$ 219, $(M-C_4H_7)^+$ 240, $(C_6H_5CH=NCH)^+$ 117, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104	C 85,12 H 9,75 N 5,13	$C_{21}H_{29}N$	C 85,42 H 9,83 N 4,74
M^+ 281, $(M-H)^+$ 280, $(M-CH_3)^+$ 266 $(M-C_6H_5CHN)^+$ 127, $(M-C_2H_4)^+$ 214, $(M-C_4H_7)^+$ 186 $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(M-C_6H_5)^+$ 164, $(C_7H_7)^+$ 91	C 85,12 H 9,52 N 5,21	$C_{20}H_{27}N$	C 85,40 H 9,61 N 4,95
M^+ 295, $(M-H)^+$ 294, $(M-CH_3)^+$ 280, $(M-C_4H_7)^+$ 240, $(M-H, -C_4H_9)^+$ 238, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104	C 85,29 H 9,60 N 5,11	$C_{21}H_{29}N$	C 85,42 H 9,83 N 4,74
M^+ 281, $(M-H)^+$ 280 $(M-CH_3)^+$ 260, $(M-C_4H_9)^+$ 227, $(M-C_4H_7)^+$ 228, $(M-3H)^+$ 278, $(M-3H, -C_2H_4)^+$ 250, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CHN)^+$ 104	C 85,20 H 8,55 N 6,25	$C_{20}H_{27}N$	C 85,40 H 9,61 N 4,95

1	2	3
X16	200—201/5 1,5722	
X11a	137—138/5 1,5280	7,1 с (5H, аром), 3,1—3,5 с (2H, CH ₂ N), 2,5—2,9 м (6H, CH ₂), 1,2—1,6 м (8H, CH ₂)
X116	144—146/5 1,5392	
X111a	145—149/5 1,5330	7,1—7,8 м (5H, аром), 9,6 с (1H, CH—N), 2,1—2,3 м (1H, CH), 1,2—1,6 м (12H, CH ₂), 1,8—2,0 τ (2H, CH ₂)
X116	153—155/5 1,5428	

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
$M^+ 295, (M-H)^+ 294, (M-3H)^+ 281,$ $(M-C_2H_5)^+ 280, (M-C_4H_9)^+ 23,$ $(M-C_4H_7)^+ 20, (M-5H, -C_2H_4)^+$ $261, (C_6H_5CH-NH)^+ 105,$ $(C_6H_5CH=N)^+ 101$	C 85,19 H 8,79 N 6,02	$C_{21}H_{23}N$	C 85,42 H 9,83 N 4,74
$M^+ 223, (M-H)^+ 222, (M-C_6H_5)^+ 14,$ $(M-C_2H_4)^+ 195, (C_7H_7)^+ 91,$ $(M-H, -C_2H_4)^+ 194$	C 85,15 H 8,5 N 6,20	$C_{17}H_{21}N$	C 85,35 H 8,78 N 5,87
$M^+ 237, (M-H)^+ 236, (M-C_6H_5)^+ 160,$ $(M-C_2H_4)^+ 209, (M-H, -C_2H_4)^+ 209,$ $(C_7H_7)^+ 91$	C 85,08 H 9,02 N 5,90	$C_{18}H_{23}N$	C 85,37 H 9,09 N 5,53
$M^+ 223, (M-H)^+ 222 (M-C_2H_4, -H)^+$ $194, (M-C_4H_9, -H)^+ 166, (C_6H_5CH=N)^+$ $101, (C_6H_5)^+ 77$	C 85,20 H 8,62 N 6,18	$C_{17}H_{21}N$	C 85,35 H 8,78 N 5,87
$M^+ 237, (M-H)^+ 236, (M-H, -C_2H_4)^+$ $238, (M-H, -C_4H_9)^+ 180, (C_6H_5CH=N)^+$ $104, (C_6H_5)^+ 77$	C 85,10 H 8,92 N 5,98	$C_{18}H_{23}N$	C 85,37 H 9,09 N 5,53

2. *Гидролиз продуктов алкилирования азометина Ia*. Алкилировали 52 г (0,3 моля) имина Ia, 16,2 г (0,3 моля) бутадиена, как описано выше. Затем перегонкой отделили растворитель и реакционную смесь нагревали с 440 мл 10% серной кислоты в течение 5 ч при 80—90° и после охлаждения экстрагировали эфиром. Эфир упаривали, остаток анализировали хромато-масс-спектрометрически. Определили: циклопентанон (M^+ 84), 2-(2-бутенил)циклопентанон (M^+ 138), бензальдегид (M^+ 106), 2-циклопентилиденциклопентанон (M^+ 150). Водный слой выщелачивали едким натром. Выделившийся органический слой экстрагировали эфиром. Дробной перегонкой выделили продукт IIIa 17 г (33%), хромато-масс-спектрометрически определили продукты IIIa—VIa, XIa и продукты гидролиза исходных азометинов Ia и IIa, циклических азидиенов VII—Xa, XIIa, XIIIa: бензиламиин (M^+ 407), циклопентиламиин (M^+ 85), 2(2-бутенил)циклопентиламиин (M^+ 139).

Гидролиз и анализы продуктов алкилирования азометинов IIa, Ia и Ib проводили аналогично (табл. 1, 2).

3. *Дегидрирование соединений IIIa и IIIb*. В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 22,7 г (0,1 моля) IIIa и 1,2 г (5% вес. от IIIa) палладия, осажденного на животном угле. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до 250° в течение 5 ч. Продукты реакции разделяли дробной перегонкой. Получили 9,5 г (42%) Va (табл. 2). Дегидрирование соединения IIIb проводили аналогично; выход продукта Vb—38% (9 г) (табл. 3).

4. *Алкилирование соединений Va и Vb*. В реакционную смесь, содержащую 22,5 г (0,1 моля) Va, 20 мл ТГФ, 0,1 г натрия и 0,1 г неозона Д вводили 5,4 г (0,1 моля) бутадиена. Получили 12,5 г (45%) продукта VIa (табл. 2). Алкилирование соединения Vb проводили аналогично; выход VIb—8,4 г (35%).

5. *Алкилирование соединений IIIa и IIIb бутадиеном*. В реакционную смесь, содержащую 11,3 г (0,05 моля) продукта IIIa, 15 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона Д пропускали 2,7 г (0,05 моля) бутадиена. Получили 6,4 г (57%) продукта IVa (табл. 2). Алкилирование соединения IIIb выполняли аналогично.

6. *Алкилирование продуктов VIIa, б и VIIIa, б бутадиеном*. В реакционную смесь, содержащую 17 г (0,075 моля) соединений VIIa и VIIa, 15 мл ТГФ, 0,1 г натрия и 0,1 г неозона Д пропускали 4,1 г (0,075 моля) бутадиена. Продукты анализировали и выделяли по п.1. Получили 6 г (36%) продукта XIa (табл. 2). Алкилирование соединений VIIb, VIIIa и VIIIb проводили аналогично.

7. *Конденсация азометинов Ia и Ib*. Выполняли аналогично п.1 без подачи в реакционную смесь бутадиена. Данные приведены в табл. 1, 2.

2. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԳԵՈԼԵՑՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Ն-ցիկլոպենտիլիդեն- և Ն-ցիկլոհեքսիլիդենբենզիլ-
լամինների ալիլիումը բուտադիենով կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի
ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ հիմնական արգասիքներն են հանդիսանում սպիրո-
ցիկլիկ պիրոլիդինները, որոնք ստացվում են 3+2 ցիկլոմիացմամբ, նրանց
դեհիդրման արդյունքները՝ սպիրոցիկլիկ պիրոլինները, ինչպես նաև նըշ-
վածների Ն-ալիլիումված արգասիքները:

Որոշված են մրդակցող ռեակցիաների հիմնական ուղղությունները և
իդենտիֆիկացվել են համապատասխան կողմնակի արգասիքները:

INTERACTION BETWEEN-N-CYCLOPENTILIDENE- AND -N-CYCLOHEXILIDENEBENZILAMINES AND BUTADIENE IN THE PRESENCE OF SODIUM

H. Ts. GHAZARIAN, A. N. GEOLETSIAN and G. T. MARTIROSIAN

Researches on N-cyclopentilidene- and N-cyclohexilidenebenzil-
amines alkylation with butadiene in the presence of sodium catalytic
quantities were carried out. It is determined that the main products are
3+2 cycloadditions with spirocyclic pyrrolidin formations, their -N-alky-
lation products with butadiene and dehydrogenation up to spirocyclic
pyrolins under the above mentioned terms. The main concurrent reaction
course directions are defined and the corresponding by-products are
identified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Կազարյան Ա. Շ., Միսարյան Ս. Օ., Քեռազովա Ղ. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Դ. — Արմ. քիմ. թ., 1977, տ. 30, № 4, ս. 316.
2. Գեոլեցյան Ա. Ն., Կազարյան Ա. Շ., Գրիգորյան Յ. Ա., Ակոպյան Ս. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Դ. — Արմ. քիմ. թ., 1990, տ. 43, № 9, ս. 592.
3. Կազարյան Ա. Շ., Գեոլեցյան Ա. Ն., Ունեզյան Ն. Գ., Ակոպյան Ս. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Դ. — Արմ. քիմ. թ., 1991, տ. 44, № 2, ս. 93.
4. Գեոլեցյան Ա. Ն., Կազարյան Ա. Շ., Միսարյան Ս. Օ., Գրիգորյան Յ. Ա., Ակոպյան Ս. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Դ. — Արմ. քիմ. թ., 1991, տ. 44, № 2, ս. 105.
5. Kauffman T. — Angew. Chem., 1974, v. 86, № 20, 9715.
6. Kuffner T., Vuch A., Habersaut R., Köppelmann E. — Angew. Chem., 1973 № 85, p. 584.
7. Серрей А. — Справочник по органическим реакциям. М., Хим. лит., 1962, с. 188.
8. Գրիգորյան Գ. Ս., Դովազյան Վ. Ս., Մալխասյան Ա. Շ., Մարտիրոսյան Գ. Դ., Բելեցկայա Ի. Ս. — ЖОрХ, 1990, տ. 26, вып 4, с. 809.