

УДК 547.253.3+547.281+547.288.2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

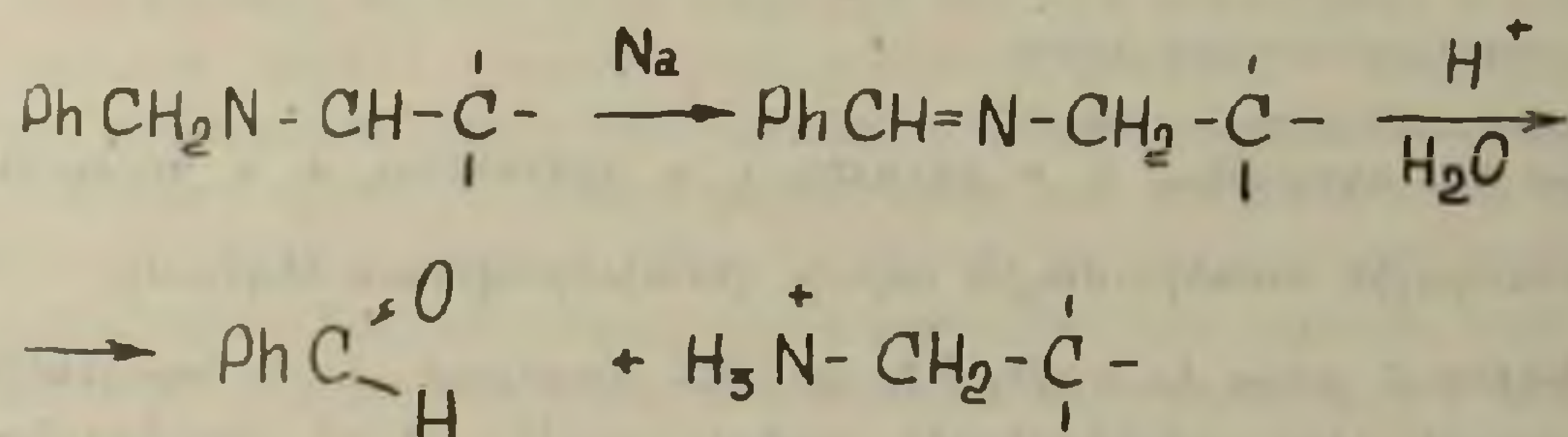
Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян

О превращениях N-бензил-N-(2,2-диметил-4-фенил-бутилиден) амина под действием щелочных металлов

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Т. Бябалин 8/XII 1975)

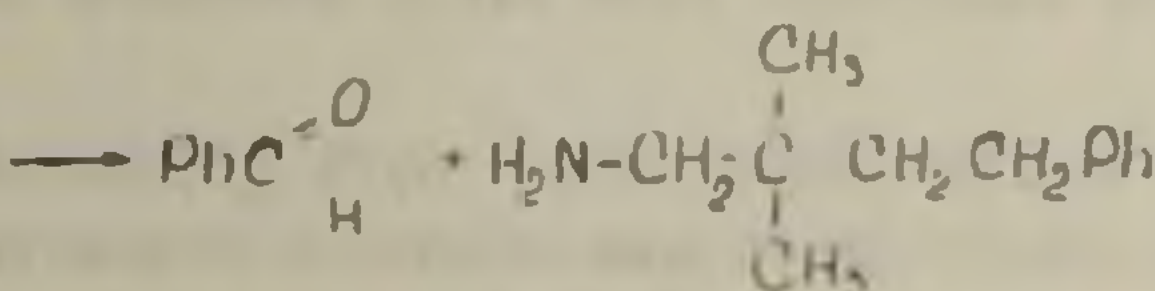
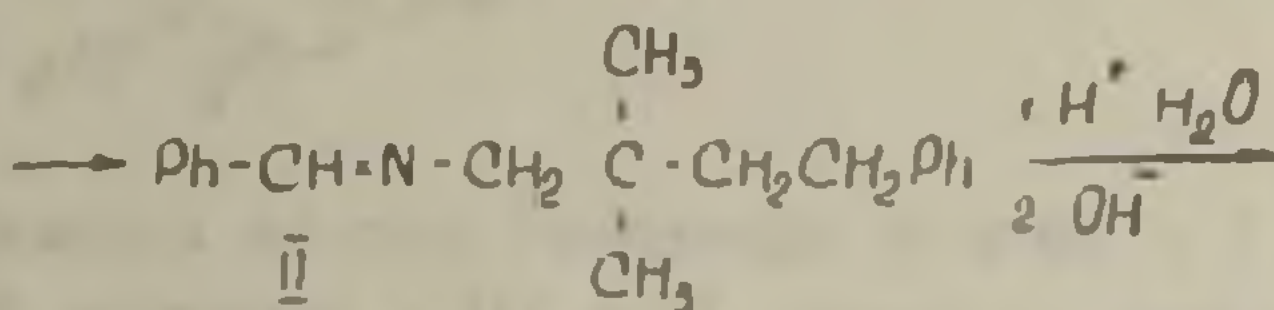
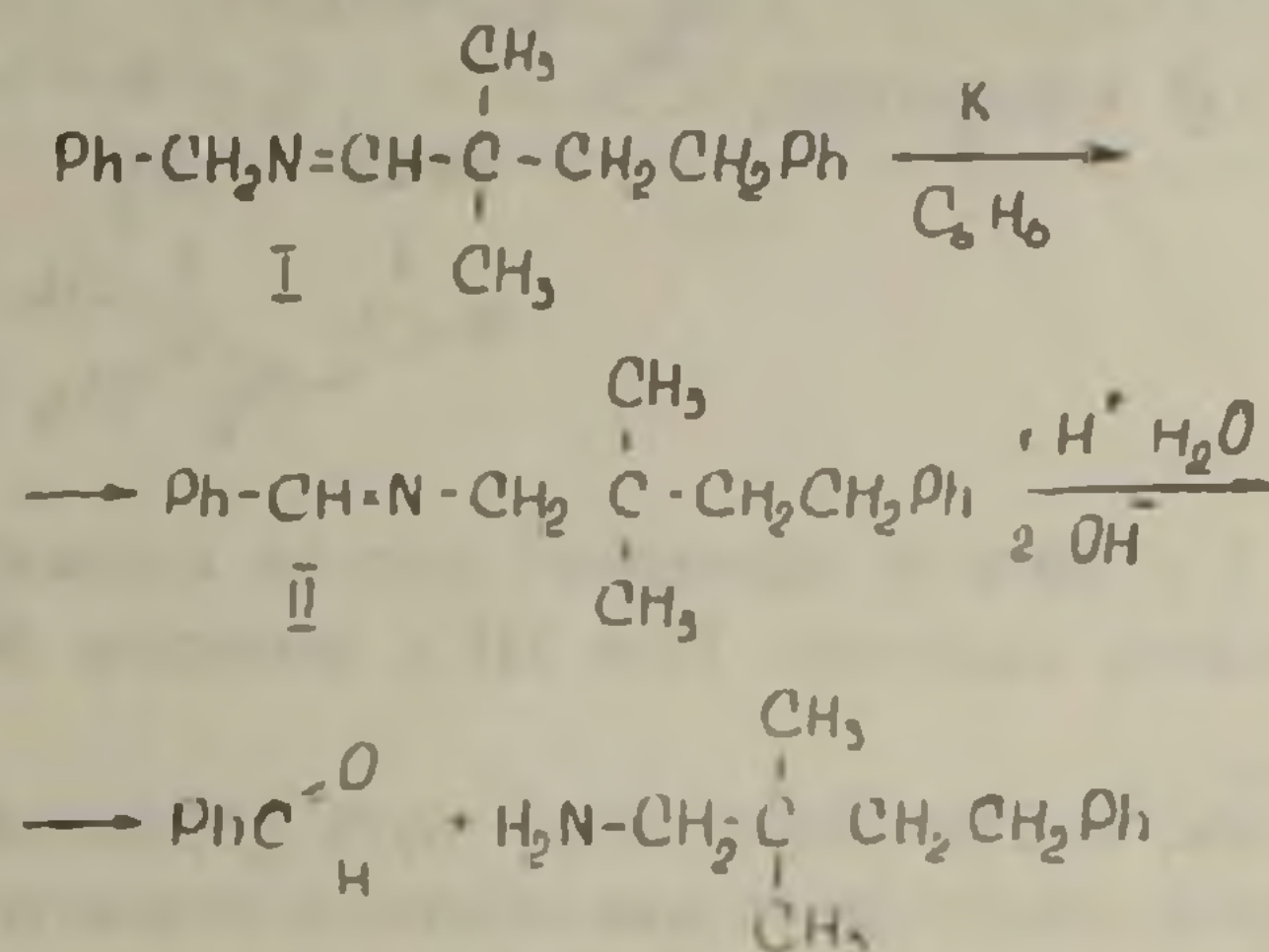
В ряде работ по C-алкилированию N-алкил альд- и кетиминов олефинами типа стирола ^(1,2) и диеновыми углеводородами ⁽³⁾ нами было установлено, что в процессе не имеет места имин-иминная и имин-енаминная изомеризации.

При алкилировании N-бензил-альд и кетиминов стиролом и изопреном в присутствии натрия, калия и лития в продуктах гидролиза алкилированных иминов был обнаружен бензальдегид, образование которого свидетельствует о параллельном протекании имин-иминной изомеризации в процессе алкилирования:

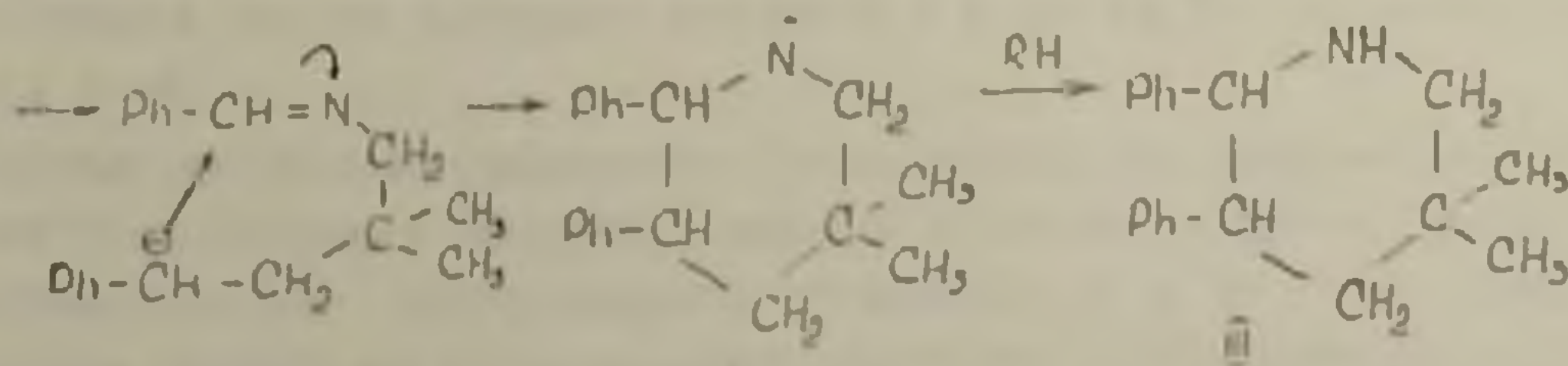
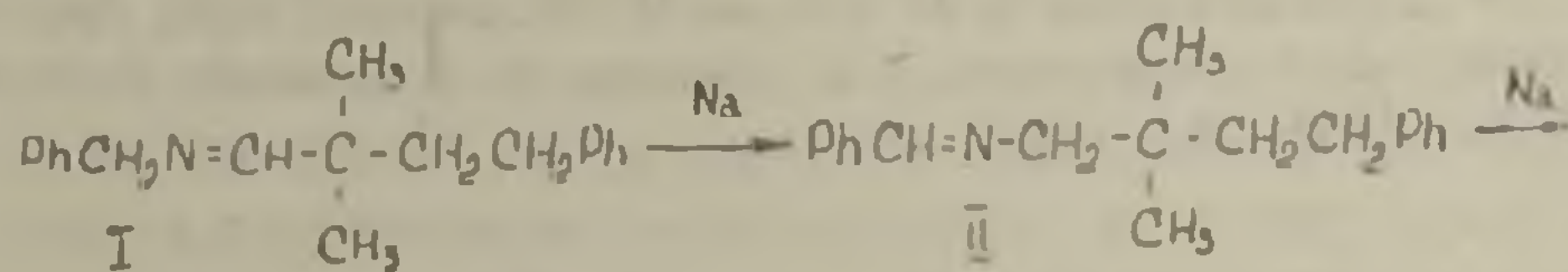


С целью изучения этой реакции нами, из бензиламина и 2,2-диметил-4-фенил-масляного альдегида, был получен соответствующий имин (I) с выходом 86% (т. кип. 171°/3 мм; n_D^{20} 1,5470; d_4^{20} 1,0827. Найдено %: С 85,73; Н 8,00; N 4,85; $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}$. Вычислено %: С 86,04; Н 8,68; N 5,29) и изучено его превращение под действием щелочных металлов.

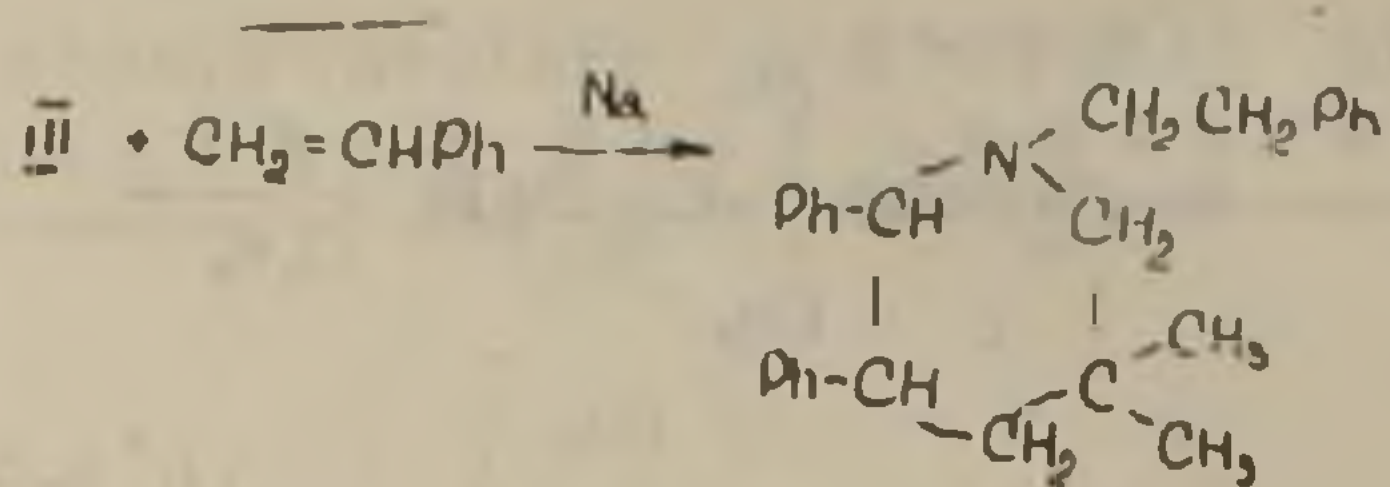
Показано, что при нагревании бензольного раствора I в атмосфере азота в присутствии калия изомеризованный имин (II) получается с выходом 94% (т. кип. 185—186°/4 мм; n_D^{20} 1,5570; d_4^{20} 0,9927. Найдено %: С 85,87; Н 8,28; N 5,00. Вычислено %: С 86,04; Н 8,68; N 5,29), из которого кислотным гидролизом выделены бензальдегид (70%) и 2,2-диметил-4-фенил бутиламин с 85% выходом (т. кип. 128°/12 мм; n_D^{20} 1,5110. Найдено %: С 80,96; Н 10,52; N 8,13; $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$. Вычислено %: С 81,35; Н 10,73; N 7,91).



Весьма интересно протекает реакция в присутствии натрия. В этом случае обнаружено лишь небольшое количество II (~ 5%). В качестве основного продукта реакции с 60% выходом получается вещество (т. кип. 163—166°C/3 мм. Найдено %: С 86,12; Н 8,47; N 5,13. Вычислено %: С 86,04; Н 8,68; N 5,29), которое при перегонке кристаллизуется (т. пл. 69—71°). По данным ИК спектрального анализа полосы поглощения в области 1680 см⁻¹ характерные для —N=C—группы, как это имеется в I и II отсутствуют и появляются поглощения в области 3300 см⁻¹, характерные для NH-связи. Полученный продукт не изменяется при обработке кислотой и дальнейшим подщелачиванием. Эти данные дали нам основание предположить, что в процессе имеет место образование замещенного пиперидина. То же самое соединение образуется и при взаимодействии II с натрием, это дает нам право заключить, что при взаимодействии I с натрием имеет место изомеризация I в II и дальнейшая внутримолекулярная циклизация по схеме:



Что действительно образуется III нами доказано, его дальнейшим алкилированием стиролом в присутствии натрия (4). В результате с 56% выходом получен IV (т. кип. 207—209°/2 мм; n_D^{20} 1,5670. Найдено %: С 87,75; Н 8,12; N 3,55; $C_{27}H_{31}N$. Вычислено %: С 87,80; Н 8,40; N 3,79).



Взаимодействие I с литием протекает весьма сложно. Из продуктов реакции нам удалось выделить II и III с выходом 5 и 7% соответственно.

Таким образом, найден интересный путь образования производных пиперидина внутримолекулярной циклизацией соответствующих иминов.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Գ. Խ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ

N-բենզիլ-N-(2,2-դիմեթիլ-4-ֆենիլբութիլիդեն) ամինի փոխարկումներն ալկալիական մետաղների ազդեցությամբ

Ցույց է տրվել, որ կատալիտիկ բանակությամբ ալկալիական մետաղները ներկայությամբ N-բենզիլ-N-(2,2-դիմեթիլ-4-ֆենիլբութիլիդեն) ամինի իզոմերիզում է N-բենզիլիդեն-2,2-դիմեթիլ-4-ֆենիլբութիլամինի, որը ներմուծելույնը ցիկլման հետևանքով փոխարկվում է 2,2-դիմեթիլ-5,6-դիֆենիլպիպերիդինի:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, «Арм. хим. журнал», т. 25, 861 (1972). ² Э. А. Григорян, А. Ц. Казарян, К. С. Лусириян, Г. Т. Мартиросян, «Арм. хим. журнал», 27, 304 (1974). ³ Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, «Арм. хим. журнал», т. 26, 569 (1973). ⁴ Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, С. О. Мисарян, ДАН Арм. ССР, т. LVIII, № 3, (1974)