

АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛАЛЬД- И -КЕТИМИНОВ ИЗОПРЕНОМ

С. О. МИСАРЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, Л. В. АСРАТЯН, С. М. МИРАКЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 25 III 1981

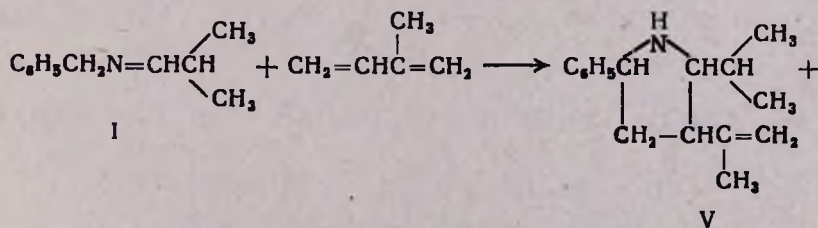
Изучено алкилирование N-бензилизобутилен- α -замещенных изобутилен- α -метилбензилидсминамов изопреном в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в основном имеет место 3+2-циклоалкилирование с образованием производных пирролидина.

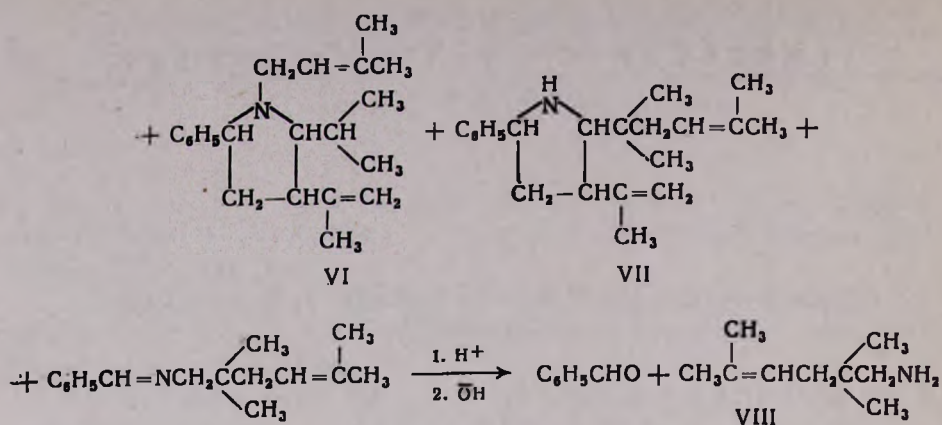
Библ. ссылок 9.

Ранее нами было показано, что алкилирование N-бензилальд- и -кетиминов стиролом приводит в основном к производным пирролидина [1, 2].

С целью расширения областей приложения этой реакции в настоящем сообщении изучено алкилирование N-бензилизобутилиден- (I), N-бензил(2-фенилэтил)изобутилиден- (II), N-бензил(3-метил-2-бутенил)изобутилиден- (III) и N-бензил(1-метил)бензилиденаминов (IV) изопреном в присутствии каталитических количеств натрия.

Показано, что при взаимодействии эквимольной смеси I с изопропом в бензоле получают 2-изопропил-3-изопропенил-5-фенилпирролидин (V) (42%), N-(3-метил-2-бутенил)-2-изопропил-3-изопропенил-5-фенилпирролидин (VI) (17%), 2-(1',1',4'-триметил-3'-пентенил)-3-изопропенил-5-фенилпирролидин (VII) (12%) и N-бензилиден-2,2,5-триметил-4-гексиламин (выделен продукт гидролиза—2,2,5-триметил-4-гексаниламин, VIII, 5%).



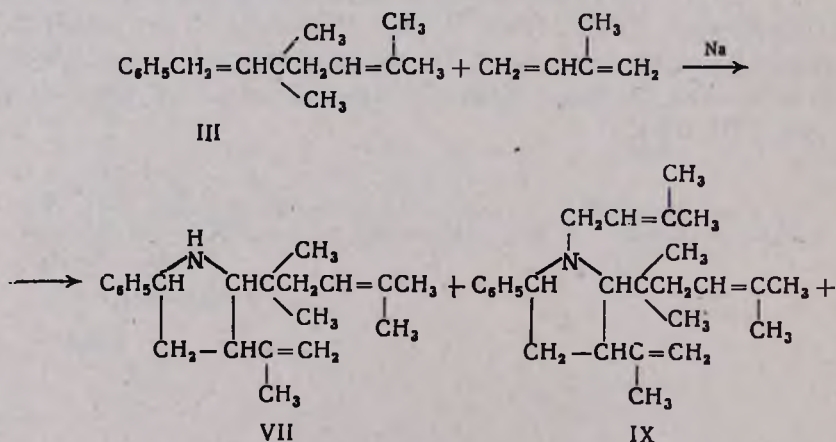


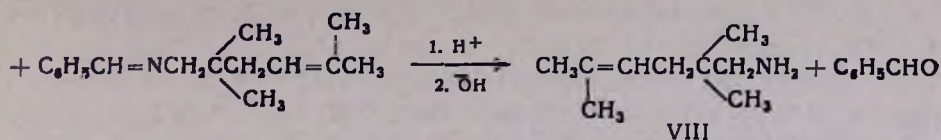
Данные ГЖХ полученных продуктов показывают, что V является смесью двух изомеров с соотношением 11,5:1, которое сохраняется в продукте VI. VII состоит из четырех изомеров с соотношением 4,5:2,9:1,1:1, т. к. при этом протекает C—H-алкилирование изопреном в положениях 1,4—4,1, а VIII—из двух изомеров (15,6:1).

Исходя из полученных и литературных данных об алкилировании аминов [3], амидов [4], алкилароматических соединений [5], N-алкил-иденалкил- и N-бензилиденбензиламинов [6, 7] изопреном можно предположить, что 3+2-циклоалкилирование I изопреном в основном протекает через 1,2-циклоприсоединение (в V и VI). Образование VIII свидетельствует о частичной изомеризации α-C-алкилированного продукта.

При соотношении I: изопрен, 1:2, кроме указанных продуктов (V, VI, VII и VIII с выходами 37, 19, 15 и 3%, соответственно), получается и продукт N-алкилирования VII—IX с выходом 7%.

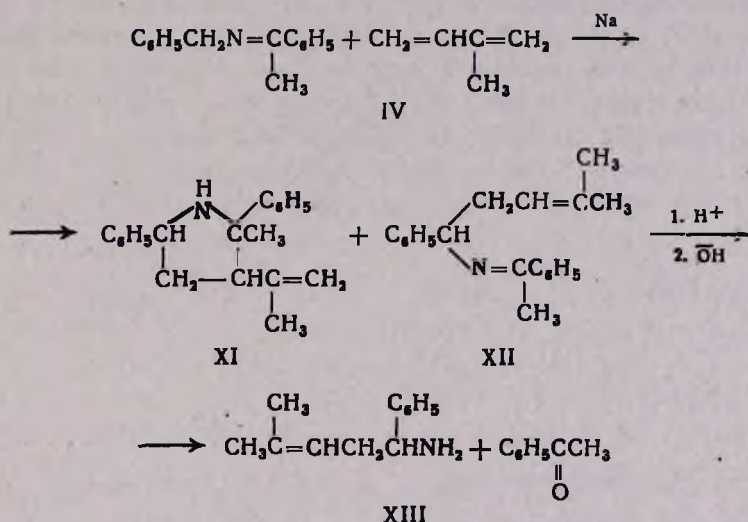
Строение VI, VII и IX доказано встречным синтезом. Так, при взаимодействии V с изопреном с 60% выходом получен VI. Строение VII установлено алкилированием III изопреном (выход VII 70%). В этом случае получают также IX (10%) и VIII (4%).



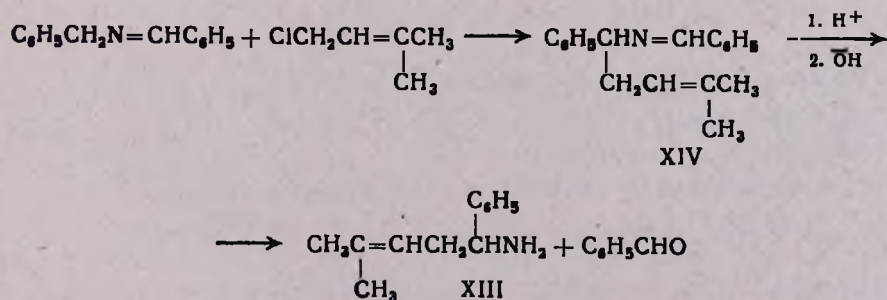


IX получается с выходом 55% и при взаимодействии VII с изопреном. Аналогично протекает и алкилирование II с изопреном, приводящее к 2-(1',1'-диметил-3'-фенил)пропил-3-изопропенил-5-фенилпирролидину (X) (67%).

Интересные данные получены при алкилировании IV изопреном. Наряду с циклоалкилированием, приведшим к 2-метил-3-изопропенил-2,5-дифенилпирролидину (XI) (56%), протекает и α -С-алкилирование аминной части молекул с образованием N-1-метилбензилиден-1'-фенил-4'-метил-3'-пентениламина (XII) (33%), гидролиз которого приводит к 2-фенил-4-метил-3-пентениламину (XIII) (85%) и ацетофенону (72%).



Строение амина доказано встречным синтезом. Взаимодействием бензилиденбензиламина с пренилхлоридом по [8] получен N-бензилиден-1-фенил-4-метил-3-пентениламин (XIV) с 65% выходом, кислотный гидролиз которого приводит к XIII (80%).



Кроме того, при взаимодействии XIII с бензальдегидом образуется XIV с выходом 78%.

В отличие от I циклоалкилирование IV изопреном протекает селективно с образованием единственного продукта, в ИК спектре которого присутствуют полосы поглощения в областях 3300 и 885 см^{-1} , характерные для NH и изопропенильной группы. Из работы [7] следует, что циклоалкилирование IV протекает через 1,2-присоединение.

Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена ГЖХ на хроматографе «Цвет» (газ-носитель—азот, скорость $35-37\text{ мл/мин}$, твердая фаза—5% силоксановый эластомер SE-30, длина колонки 2 м , температура $150-350^\circ$). ИК спектры сняты на приборах ИКС-14А и UR-20.

Взаимодействие I с изопреном. Смесь $16,1\text{ г}$ ($0,1$ моля) I, $6,8\text{ г}$ ($0,1$ моля) изопрена, 40 мл бензола, $0,1\text{ г}$ неозона «Д» и $0,1\text{ г}$ натрия кипятилась $2-3\text{ ч}$. После удаления бензола продукт реакции обработан 150 мл 10% серной кислоты и экстрагирован эфиром. Подщелочением кислого слоя получено: $9,6\text{ г}$ (42%) V с т. кип. $133-137^\circ/3\text{ мм}$, n_D^{20} $1,5245$. Найдено %: C $83,57$; H $10,22$; N $6,02$. $C_{16}H_{23}N$. Вычислено %: C $83,84$; H $10,04$; N $6,11$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300 (NH), 1640 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 885 ($-\text{C}=\text{CH}_2$), $2,5\text{ г}$ (17%) VI с т. кип. $153-157^\circ/3\text{ мм}$,

|
CH₃

n_D^{20} $1,5280$. Найдено %: C $84,62$; H $10,53$, N $4,49$. $C_{21}H_{31}N$. Вычислено %: C $84,84$; H $10,43$; N $4,72$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 885 ($-\text{C}=\text{CH}_2$),

|
CH₃

1640 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1670 ($-\text{CH}=\text{C}<$); $1,8\text{ г}$ (12%) VII с т. кип. $176-181^\circ/4\text{ мм}$, n_D^{20} $1,5253$. Найдено %: C $84,70$; H $10,49$; N $4,50$. $C_{21}H_{31}N$. Вычислено %: C $84,84$; H $10,43$; N $4,72$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300 (NH), 1674 ($-\text{C}=\text{CH}-$), 1640 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 885 ($-\text{C}=\text{CH}_2$); $0,7\text{ г}$

|
CH₃

(5%) VIII с т. кип. $87-92^\circ/22\text{ мм}$, n_D^{20} $1,4691$. Найдено %: C $76,44$; H $13,52$; N $10,03$. $C_9H_{13}N$. Вычислено %: C $76,59$; H $13,47$; N $9,93$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670 ($-\text{C}=\text{CH}-$), 3450 ($-\text{NH}_2$).

|
CH₃

При соотношении I к изопрену $1:2$ получены V, VI, VII, VIII с выходами $37, 19, 15, 3\%$, соответственно, и $0,85\text{ г}$ (7%) IX с т. кип. $196-199^\circ/3\text{ мм}$, n_D^{20} $1,5320$. Найдено %: C $85,62$; H $10,47$; N $4,02$. $C_{20}H_{29}N$. Вычислено %: C $85,48$; H $10,68$; N $3,83$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 885 ($-\text{C}=\text{CH}_2$), 1640 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1670 ($-\text{CH}=\text{C}<$).

|
CH₃

Взаимодействие V с изопреном. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 11,5 г (0,05 моля) V, 3,4 г (0,05 моля) изопрена, 30 мл бензола, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия получено 9,2 г (60%) VI с т. кип. 153—157°/3 мм, n_D^{20} 1,5280.

Взаимодействие III с изопреном. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 11,9 г (0,05 моля) III, 3,4 г (0,05 моля) изопрена, 40 мл бензола, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия получено 10,7 г (70%) VII с т. кип. 176—181°/4 мм, n_D^{20} 1,5253; 0,94 г (10%) IX с т. кип. 196—199°/3 мм, n_D^{20} 1,5320; и 0,28 г (4%) VIII с т. кип. 87—92°/22 мм, n_D^{20} 1,4691.

Взаимодействие VII с изопреном. Опыт проведен аналогично. Из 14,8 г (0,05 моля) VII, 3,4 г (0,05 моля) изопрена, 40 мл бензола, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия получено 10 г (55%) IX с т. кип. 196—199°/3 мм, n_D^{20} 1,5320.

Взаимодействие II с изопреном. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 10,65 г (0,04 моля) II, 2,72 г (0,04 моля) изопрена, 25 мл бензола, 0,05 г неозона «Д» и 0,05 г натрия получено 9 г (67%) X с т. кип. 196—199°/2 мм, n_D^{20} 1,5520. Найдено %: С 86,75; Н 9,70; N 3,90. $C_{24}H_{31}N$. Вычислено %: С 86,48; Н 9,31; N 4,21.

Взаимодействие IV с изопреном. Смесь 20,9 г (0,1 моля) IV, 6,8 г (0,1 моля) изопрена, 40 мл бензола, 0,05 г неозона «Д» и 0,1 г натрия кипятилась 3 ч. После удаления растворителя перегонкой получено: 16,6 г (60%) XI с т. кип. 178—180°/3 мм, n_D^{20} 1,5760. Найдено %: С 86,40; Н 8,12; N 5,20. $C_{20}H_{23}N$. Вычислено %: С 86,64; Н 8,30; N 5,05. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (—NH), 885 (—C=CH₂); 9,1 г (33%) XII с т. кип.



172—176°/3 мм, n_D^{20} 1,5580. Найдено %: С 86,12; Н 8,72; N 5,30. $C_{20}H_{23}N$. Вычислено %: С 86,84; Н 8,30; N 5,05. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (>C=CH—).

Гидролиз XII. Смесь 13,35 г (0,05 моля) XII и 75 мл 10% серной кислоты кипятилась 1 ч. После экстрагирования эфиром и отгонки растворителя получено 4,3 г (72%) ацетофенона с т. кип. 202°, n_D^{20} 1,5350 [9]. После подщелочения кислого слоя и экстрагирования эфиром получено 7,4 г (85%) XIII с т. кип. 105—108°/3 мм, n_D^{20} 1,5268. Найдено %: С 82,48; Н 9,54; N 8,21. $C_{12}H_{17}N$. Вычислено %: С 82,28; Н 9,71; N 8,00. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3455 (—NH₂), 1670 (>C=CH—).

Взаимодействие N бензилиденбензиламина с пренилхлоридом. Смесь 19,5 г (0,1 моля) бензилиденбензиламина, 20,8 г (0,2 моля) пренилхлорида, 11,2 г (0,2 моля) 50% KOH, 30 мл диметилсульфоксида и 1,2 г (0,05 моля) хлористого триэтилбензиламмония нагревалась при 60° 3—4 ч. Перегонкой получено 19,4 г (65%) XIV с т. кип. 170—173°/6 мм, n_D^{20} 1,5770. Найдено %: С 86,82; Н 8,13; N 5,14. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: С 86,69; Н 7,98; N 5,32. ИК спектр, ν , cm^{-1} 1655 (—C=CH—). При кислотном гидролизе получается XIII с выходом 80%.

Взаимодействие XIII с бензальдегидом. К 8,75 г (0,05 моля) XIII при перемешивании прикапывалось 5,3 г (0,05 моля) бензальдегида. Смесь перемешивалась 15 мин, образовавшийся органический слой после четкого разделения двух слоев оставлялся на ночь над КОН. Перегонкой получено 10,9 г (78%) XIV с т. кип. 170---173°/6 мм, n_D^{20} 1,5770.

N-ԲԵՆԶԻԼԱԼԴ- ԵՎ -ԿԵՏԻՄԻՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԻՋՈՊՐԵՆՈՎ

Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱԲՅԱՆ Ե Պ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-բենզիլիզոբուտիլիդեն-, α-սեղակաված իզոբուտիլիդեն, և α-մեթիլբենզիլիդենամինների ալկիլումը իզոպրենով կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի առկայությամբ: Ցույց է տրված, որը ընթանում է 3+2 ցիկլոալկիլում՝ պիրոլիդինի ածանցյալների ստացմամբ:

ALKYLATION OF N-BENZYLALDIMINES AND -KETIMINES WITH ISOPRENE

S. O. MISSARIAN, A. Ts. KAZARIAN, L. V. ASRATIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

Alkylation of N-benzylisobutylidene, α-substituted isobutyliden and α-methylbenzylidene amines with isoprene in the presence of catalytic amounts of sodium has been studied. It has been shown that mainly 3 + 2 cycloalkylation takes place with the formation of the corresponding pyrrolidene derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Казарян, С. М. Мисарян, Э. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 674 (1977).
2. А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 31, 913 (1978).
3. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 31 (1963).
4. Г. С. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Э. А. Григорян, Г. Г. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 917 (1975).
5. H. Pines, N. Sih, J. Org. Chem., 30, 280 (1950).
6. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
7. Th. Kauffmann, Angew. Chem., 86, 719 (1974).
8. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
9. А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров, Лаб. работы в орг. практикуме, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 237.