

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

Э. А. ГРИГОРЯН, Г. Г. СУКИАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

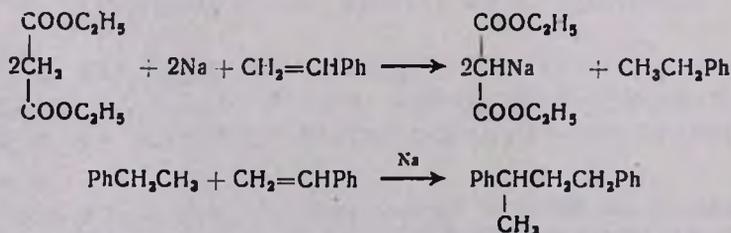
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 24 XII 1973

Изучено С-алкилирование N,N-диэтилацетамида и N-метилпирролидона стиролом в присутствии каталитических количеств металлического натрия. Показано, что в зависимости от условий проведения реакции образуются продукты различной степени алкилирования. Предложена схема образования продуктов ди- и триалкилирования, включающая внутримолекулярное протонирование по четырехчленному циклическому механизму.

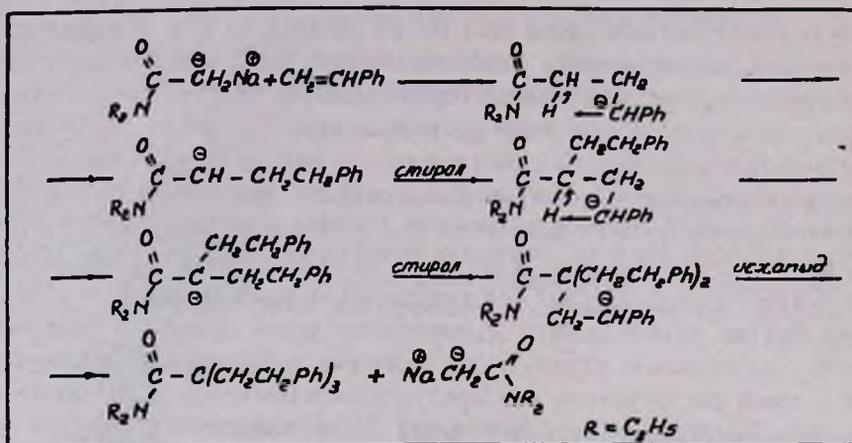
Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Нами было показано [1—4], что первичные, вторичные алифатические и гетероциклические амины, а также имины альдегидов и кетонов подвергаются N- и С-алкилированию 1,3-диеновыми углеводородами и активированными олефинами в присутствии каталитических количеств щелочных металлов. В продолжение этих исследований изучена реакция С-алкилирования производных карбоновых кислот стиролом в присутствии натрия. Т. к. эфиры малоновой кислоты при взаимодействии с алкоголями натрия образуют соответствующие карбанионы, то предполагалось, что при взаимодействии их со стиролом будет иметь место С-алкилирование. Оказалось, что реакция присоединения стирола к малоновому эфиру в присутствии каталитических количеств натрия не имеет места даже при нагревании реакционной смеси в течение 20 час при 120—130°. Продукты присоединения не образуются также при использовании эквимольного количества натрия. При этом в небольших количествах получается 1,3-дифенилбутан, образование которого можно представить схемой

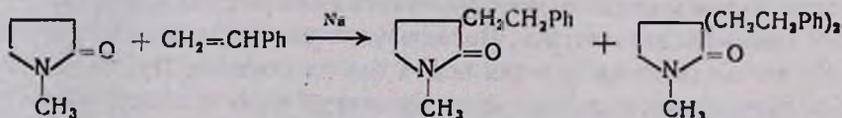




Образование ди- и триалкилированных продуктов можно было представить аналогичной схемой. Однако отдельными опытами было показано, что готовые моноалкилированные продукты реакции далее в принятых условиях не подвергаются алкилированию стиролом. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что в условиях реакции имеет место внутримолекулярное протонирование промежуточно образовавшегося карбаниона по четырехчленному циклическому механизму, приводящее к более стабильному карбаниону:



Нами изучено и алкилирование N-метилпирролидона стиролом. Показано, что в этом случае гладко образуются соответствующие моно- и диалкилированные продукты:



### Экспериментальная часть

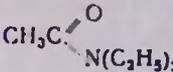
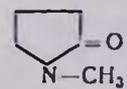
*Общее описание алкилирования производных кислот стиролом.* Смесь 0,1 моля N,N-диэтилацетамида или N-метилпирролидона, 0,05—0,3 моля стирола, 0,2 г металлического натрия, 40—100 мл бензола и 0,05 г неозона «Д» при перемешивании кипятилась 2—6 час. После отгонки растворителя продукты реакции перегонялись под вакуумом.

Данные приведены в табл. 1 и 2. Индивидуальность полученных продуктов показана при помощи ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (д/х), (проявитель—металлический йод, растворитель—эфир: бензол, 1:12) и ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза ПДЭГС 10% на хроматоне-Н, длина колонки 2 м, температура колонки 160—180°).

Взаимодействие диэтилового эфира малоновой кислоты со стиролом в присутствии натрия. Смесь 40 г (0,25 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты, 78 г (0,75 моля) стирола, 5,75 г (0,25 моля) металлического натрия в 80 мл бензола кипятилась при перемешивании 16—17 час. После нейтрализации натрия смесь экстрагирована эфиром и высушена над  $MgSO_4$ . Перегонкой получено: 40,7 г (0,39 моля, 52,1%) стирола с т. кип. 40—45° (20 мм),  $n_D^{20}$  1,5450; 20,6 г (0,128 моля, 51,5%) диэтилового эфира малоновой кислоты с т. кип. 94—96 (18 мм),  $n_D^{20}$  1,4362 и 14,5 г (0,07 моля, 27,6%) 1,3-дифенилбутана, т. кип. 140—143° (3 мм),  $n_D^{20}$  1,5518 [6].

Таблица 1

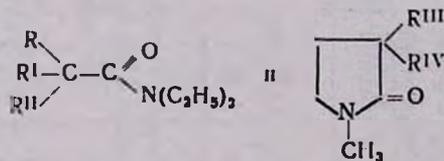
Алкилирование N,N-диэтилацетамида и N-метилпирролидона стиролом в бензоле при 78°

№ опыта	Исходный амин	Соотн. амида к стиролу, моли	Кол-во бензола, мл	Время взаимодействия, час	Продукты реакции, выход, %		
					моноалкилированный	диалкилированный	триалкилированный
1		1:1	60	2	40	24	23
2	.	1:1	60	3,5	39	36	18
3*	.	1:1	—	0,5	27,1	43,1	21,4
4**	.	1:1	50	6	67	29	—
5*	.	1:2	70	6	17,5	40,5	6,7
6**	.	1:2	50	6	50,3	39,6	10
7	.	1:3	100	4	10	40,6	33,4
8*	.	1:3	50	2,5	6,8	20,5	47
9*	.	2:1	45	2,5	28,9	30,3	38
10		1:1	50	3	33,5	34,3	—
11*	.	1:1	50	6	40	33,3	—
12	.	1:2	60	6	9,2	40	—
13	.	2:1	50	3	34,2	58,2	—
14	.	2:1	130	3	37,2	29,1	—

\* Реакция проводилась в условиях прикапывания стирола к смеси.

\*\* Реакция проводилась без нагревания.

Таблица 2



R	RI	RII	RIII	RIV	Т. кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %					
								найденно			вычислено		
								С	Н	N	С	Н	N
H	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	—	—	133—135/2	1,0056	1,5211	76,80	9,65	6,41	76,00	9,40	6,40
H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	—	—	204—206/2	1,0330	1,5472	81,97	9,10	4,40	81,70	8,90	4,40
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	—	—	248—250/2	1,0414	1,5620	84,46	8,64	3,42	84,30	8,60	3,28
—	—	—	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	160—162/2	1,0755	1,5380	75,14	8,19	7,10	74,60	8,37	6,90
—	—	—	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	210—212/2	—	—	82,30	8,90	4,61	82,08	8,31	4,56

ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ  
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Է. Ա. ԳՐԻԿՈՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N,N-դիալկիլացետամիդի և N-մեթիլպիրրոլիդոնի C-ալկիլումը ստիրոլով կատալիտիկ ըանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ կախված ռեակցիայի պայմաններից ստացվում են տարբեր աստիճանի ալկիլված պրոդուկտներ: Առաջարկված է դի- և տրիալկիլված պրոդուկտների առաջացման սխեմա, համաձայն որի պրոցեսում տեղի ունի ներմուղեկուլյար պրոտոնացում՝ շորսանդամանի ցիկլիկ անցումով:

THE ALKYLATION OF ACID DERIVATIVES WITH STYRENE  
IN THE PRESENCE OF SODIUM

E. A. GRIGORIAN, G. G. SUKIASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The C-alkylation of N,N-dialkylacetamide and N-methylpyrrolidone has been investigated in the presence of catalytic amounts of metallic sodium. It has been shown that various alkylation products are obtained depending upon the reaction conditions. A reaction scheme is put forward to explain the formation of di- and trialkyl products, suggesting an intramolecular protonation process involving a four-membered ring mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 31 (1963).
2. Գ. Թ. Մարտիրոսյան, А. Շ. Կазарյան, Է. Ա. Գրիգորյան, А. Թ. Բабаян, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
3. А. Շ. Կазарյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
4. Է. Ա. Գրիգորյան, А. Շ. Կазарյան, К. Տ. Լусарарյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Арм. хим. ж. 27, 304 (1974).
5. К. Райд, Курс физической органической химии, Изд. «Мир», стр. 398, 1972.
6. Н. Stobbe, G. Posnjak, Апп., 1909, 371, 287.