ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 10, 1975

УДК 547.298.1+547.538.141+547.345.224

АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЭТИЛАЦЕТАМИДА α-МЕТИЛСТИРОЛОМ И БУТАДИЕНОМ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Г. Г. СУКИАСЯН, Л. А. МЕГРАБЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

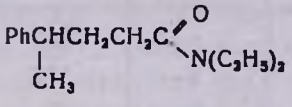
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

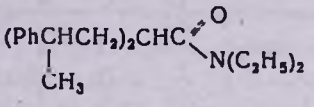
Получено 14 III 1975

Изучено С-алкилирование N,N-диэтилацетамида α-метилстиролом и бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в зависимости от условий реакции образуются соответствующие моно- и диалкилированные продукты.
Табл. 2, библ. ссылок 2.

Недавно нами было осуществлено α-С-алкилирование N,N-диэтилацетамида и N-метилпирролидона стиролом в присутствии натрия [1]. В продолжение исследований показано, что N,N-диэтилацетамид в аналогичных условиях гладко алкилируется α-метилстиролом и бутадиеном (табл. 1).

При алкилировании N,N-диэтилацетамида α-метилстиролом в отличие от стирола триалкилированный продукт вовсе не образуется. При помощи ГЖХ установлено, что продукты моно- и диалкилирования являются индивидуальными соединениями

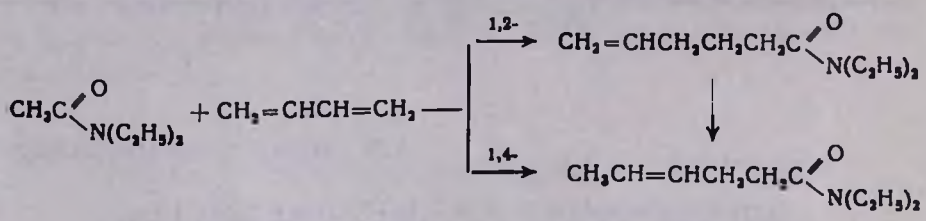




В отличие от этого продукт моноалкилирования N,N-диэтилацетамида бутадиеном является смесью двух веществ, а диалкилирования — трех веществ.

Наличие в ИК спектрах продуктов как моно-, так и диалкилирования поглощений, характерных для замещенной и концевой винильных групп, указывает на то, что при моноалкилировании образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения (I, II), а при диалкилировании—1,2—1,2-, 1,2—1,4- и 1,4—1,4-присоединения (III, IV, V).

При помощи ГЖХ установлено, что первоначально в смеси продуктов преобладает I, т. е. в основном имеет место 1,2-присоединение. С увеличением времени взаимодействия в качестве основных продуктов реакции получаются II и V, что свидетельствует о протекании прототропной изомеризации I в II, а III, IV в V (табл. 2).



Изучение сравнительной реакционной способности стирола, α-метилстирола, бутадиена и изопрена при алкилировании N,N-диэтилацетамида методом конкурирующих реакций показало, что они располагаются в следующей последовательности:

$$CH_2{=}CHPh > CH_2{=}CHCH{=}CH_2 > CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CH{=}CH_2 > CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}Ph.$$

Меньшая активность α-метилстирола согласуется с данными [2].

Экспериментальная часть

Алкилирование N,N-диэтилацетамида α-метилстиролом. Смесь 0,05—0,15 моля N,N-диэтилацетамида, 0,05—0,15 моля α-метилстирола, 0,2 *г* натрия, 25 *мл* бензола и 0,05 *г* неозона Д перемешивалась при 20—78° 2—5 час. После отгонки растворителя перегонкой выделены продукты реакции (табл. 1).

Таблица 1

Взаимодействие N,N-диэтилацетамида с α-метилстиролом и бутадиеном

Исходный олефин	Соотношение амида и олефина, *моли*	Температура реакции, °С	Время взаимодействия, *часы*	Продукты реакции, %	
				моноалкилированный	диалкилированный
α-Метилстирол	3 : 1	78*	5	33	5
	1 : 1	78*	5	17	5
	1 : 3	78*	5	60	8
	3 : 1	78	5	22	20
	3 : 1	20	2	60	11
	1 : 1	78	5	17	20
	1 : 3	78	5	27	30
	1 : 3	20	2	40	12
Бутадиен	1 : 1	78*	4	47	—
	1 : 3	78*	4	83	—
	1 : 3	20*	24	70	5
	3 : 1	78	4	16	11
	1 : 1	78	4	34	18
	1 : 3	78	4	78	19
	1 : 3	20	24	70	20

* Реакции проводились в бензоле.

Таблица 2

Хроматографический контроль взаимодействия N,N-диэтилацетамида с бутадиеном

Соотношение амида и бутадиена, *моли*	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, *часы*	Продукт моноалкилирования, %		Продукт диалкилирования, %		
			1,2-присоединения	1,4-присоединения	1,2—1,2	1,2—1,4	1,4—1,4
1:3	78*	0,25	2	1			
		1	8	3			
		2	15	15			
		3	13	35			
		4	14	69			
		5	10	79			
1:3	78	1	13	10	1	4	2
		2	10	24	1	6	4
		3	5	62	1	2	10
		4	4	74	1	1	17

* Реакции проводились в бензоле.

N,N-Диэтиламид γ-фенилвалериановой кислоты, т. кип. 141—142°/2 *мм,* d_4^{20} 0,992, n_D^{20} 1,5205. Найдено %: C 76,37; H 10,27; N 6,00. $C_{15}H_{23}NO$. Вычислено %: C 77,23; H 9,87; N 6,01.

N,N-Диэтиламид α-(β-фенилпропил)-γ-фенилвалериановой кислоты, т. кип. 200—202°/2 *мм,* d_4^{20} 1,03, n_D^{20} 1,5530. Найдено %: C 81,20; H 9,06; N 3,88. $C_{24}H_{33}NO$. Вычислено %: C 82,05; H 9,40; N 3,96.

ГЖХ проводилась на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза—ПДЭГС 10% на хроматоне H, длина колонки 2 *м,* температура 160—220°).

Взаимодействие N,N-диэтилацетамида с бутадиеном. В смесь 0,05—0,15 моля N,N-диэтилацетамида, 0,2 *г* натрия, 0,05 *г* неозона Д при перемешивании медленно подавалось 0,05—0,15 моля бутадиена, перемешивание продолжалось 4—24 часа при 20—78°. Перегонкой выделены продукты реакции (табл. 1).

N,N-Диэтиламиды бутенуксусных кислот, т. кип. 126—128°/4 *мм,* d_4^{20} 0,8900, n_D^{20} 1,4600. Найдено %: C 71,67; H 11,26; N 8,16. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: C 71,01; H 11,24; N 8,28.

N,N-Диэтиламиды дибутенуксусных кислот, т. кип. 168—170°/4 *мм,* d_4^{20} 0,9040, n_D^{20} 1,4790. Найдено %: C 74,91; H 11,36; N 6,02. $C_{14}H_{25}NO$. Вычислено %: C 75,34; H 11,22; N 6,28.

Определение сравнительной реакционной способности стирола, α-метилстирола, бутадиена и изопрена при алкилировании N,N-диэтилацетамида. Смесь 0,1 моля N,N-диэтилацетамида, 0,1 моля стирола, 0,1 моля бутадиена, 0,1 *г* натрия и 0,1 *г* неозона Д перемешивалась при 0—20°. Ход реакции контролировался методом ГЖХ. Реакция была прекращена при 50—70% конверсии. Продукты алкилирования стиролом получаются с выходом 39, а бутадиеном—25%.

Так же проводились реакции стирола с изопреном при 50° (продукты алкилирования получаются с выходами соответственно 33 и 16%) и стирола с α-метилстиролом (59 и 18%). На основании полученных данных выведен ряд сравнительной реакционной способности: стирол>бутадиен>изопрен>α-метилстирол.

N,N-ԴԻԷԹԻԼԱՑԵՏԱՄԻԴԻ C-ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ α-ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈԼՈՎ ԵՎ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՈՎ

Ա. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Գ. Գ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԵՀՐԱԲՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N,N-դիէթիլացետամիդի C-ալկիլումը α-մեթիլստիրոլով և բուտադիենով կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ։ Ցույց է տրված, որ կախված ռեակցիայի պայմաններից ստացվում են համապատասխան մոնո- և դիալկիլված պրոդուկտներ։

THE C-ALKYLATION OF N,N-DIETHYLACETAMIDE BY α-METHYLSTYROL AND BUTADIENE

A. Ts. MALKHASSIAN, G. G. SUKIASSIAN, L. A. MEHRABIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The C-alkylation of N,N-diethylacetamide by α-methylstyrol and butadiene has been studied in the presence of catalytic amounts of metallic sodium. It has been shown that mono- and dialkyl products are obtained depending upon the conditions of the reaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. *T. Narita, T. Yamaguchi, T. Tsuruta,* Bull. Chem. Soc., Japan, 46, 3825 (1973).