

С-АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЭТИЛАЦЕТАМИДА И N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА ИЗОПРЕНОМ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 11 II 1975

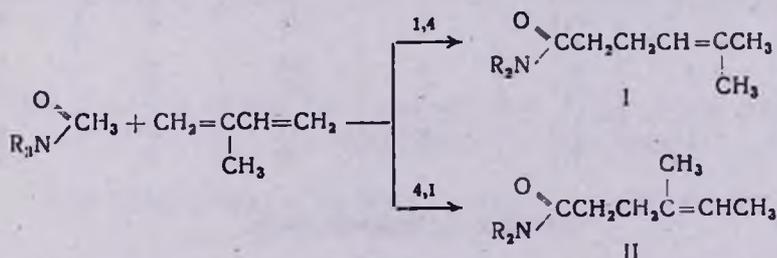
Изучено С-алкилирование N,N-диэтилацетамида (I) и N-метилпирролидона (II) изопреном в присутствии каталитических количеств металлического натрия. Показано, что в результате реакций образуются соответствующие моно- и диалкилированные продукты. Методом ГЖХ установлено, что имеет место как 1,4-, так и 4,1-присоединение, причем в смеси преобладает продукт 1,4-присоединения.

Табл. 2, библиографические ссылки 3.

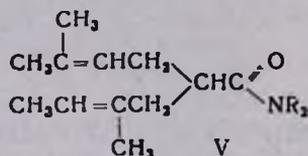
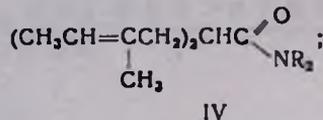
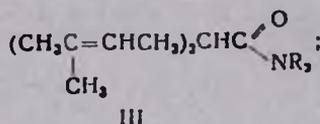
Недавно было показано, что в присутствии каталитических количеств натрия I и II гладко алкилируются стиролом, образуя соответствующие моно-, ди- и триалкилированные продукты [1]. Настоящая статья посвящена алкилированию вышеуказанных амидов изопреном.

Установлено, что при взаимодействии I и II с изопреном в присутствии каталитических количеств натрия имеет место образование продуктов моно- и диалкилирования. Данные приведены в табл. 1.

На основании данных по алкилированию алкилароматических соединений [2] и N-алкилальдиминов [3] изопреном можно было предположить, что при алкилировании амидов кислот будет иметь место как 1,4-, так и 4,1-присоединение



И действительно, данные ГЖХ свидетельствуют о том, что продукты моноалкилирования являются смесью изомеров 1,4- и 4,1-присоединения в соотношении 1,5:1. В соответствии с этим продукты диалкилирования должны представлять собой смесь трех изомеров



Образование продуктов 1,2- и 4,3-присоединения представляется маловероятным из-за относительной стабильности первичных карбанионов по сравнению со вторичными и третичными. Отсутствие их в продуктах реакции нами доказано на основании данных ИК спектров алкилированных амидов кислот, в которых отсутствуют поглощения, характерные для концевой винильной группы.

ГЖХ диалкилированных продуктов показывает, что в действительности имеет место образование III—V в соотношении 2,9:1,3:1 для I и 3,4:1,4:1 для II.

Взаимодействие I и II с изопреном

Таблица 1

Амид	Соотношение амид:изопрен	К-во натрия, г	Продолжительность реакции, часы	Температура реакции, °С	Продукт моноалкилирования, %	Продукт диалкилирования, %
I	3:1	0,3	3	80	31	16
		0,7	3	80	30	21
	1:1	0,7	1	80	16	15
		0,7	2	80	24	23
		0,7	3	80	23	25
		0,7	3	80	23	25
	1:2	0,7	3	60	42	8
		0,5	5	60	30	19
II	2:1	0,7	3	90	45	22
		1,1	5	90	57	13
	1:1	0,6	3	70	40	9
		0,8	5	70	32	9
	1:2	0,7	3	90	66	9
		0,9	5	110	85	4
	1:3	1,0	3	70	38	9
		1,2	5	90	63	8

Экспериментальная часть

Общее описание алкилирования I и II изопреном. Смесь 0,1—0,3 моля I или II, 0,1—0,3 моля изопрена, 0,3—1,8 г натрия, 0,05 г неозона Д при перемешивании нагревалась 3—5 час. Перегонкой выделены продукты реакции. Данные приведены в табл. 1 и 2. ГЖХ полученных соединений

проводилась на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза—ПДЭГС 10% на хроматоне Н, длина колонки 2 м, температура колонки 160—180°).

Таблица 2

Соединение	Т. кип., °C/ мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	N, %	
				вычислено	найдено
	98—99/2	0,9082	1,4662	7,65	8,45
	195—196/2	0,9160	1,4900	5,6	6,4
	112—113/2	0,9620	1,4927	8,38	8,2
	199—200/2	—	—	5,96	5,22

N,N-ԴԻԷԹԻԼԱՑԵՏԱՄԻԴԻ ԵՎ N-ՄԵԹԻԼՊԻՐՈԼԻԴՈՆԻ C-ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԻԶՈՊՐԵՆՈՎ

Գ. Գ. ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼՇԱՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N,N-դիէթիլացետամիդի և N-մեթիլպիրոլիդոնի C-ալկիլումը իզոպրենով կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արդյունքում առաջանում են համապատասխան մոնո- և դիալկիլված արգասիքներ: Գազահեղուկային ջրումատազրաֆիայի մեթոդով հաստատված է, որ տեղի է ունենում 1,4- և 4,1-միացում, ընդ որում խառնուրդում գերակշռում է 1,4-միացման արգասիքը:

THE C-ALKYLATION OF N,N-DIETHYL ACETAMIDE AND N-METHYL PYRROLIDONE BY ISOPRENE

G. G. SYKIASSIAN, A. Ts. MALCHASSIAN, E. A. GRIGORIAN and G. T. MARTIROSIAN

The reaction of C-alkylation of N,N-diethyl acetamide (I) and N-methyl pyrrolidone (II) in the presence of catalytic amounts of metallic sodium has been studied.

It has been shown that corresponding mono- and dialkylated products have been obtained. It has been found that both 1,4- and 4,1-addition is taking place the product of 1,4, addition dominating in the mixture.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. H. Pines, N. Sih, J. Org. Chem., 30, 280 (1965).
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 26, 569 (1973).