

УДК 542.952.53:547.318:547.538.141

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЛАКТАМОВ СТИРОЛОМ В ГЕКСАМЕТИЛФОС- ФОРТРИАМИДЕ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Г. Г. СУКИАСЯН, С. Г. МАТИНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 продуктов, Ереван

Поступило 11 XII 1975

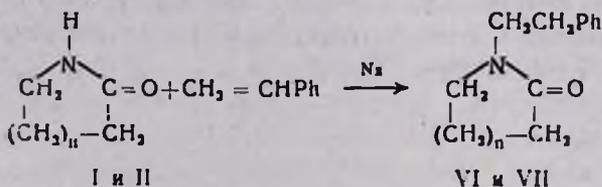
Изучено алкилирование γ -бутиролактама (I), ϵ -капролактама (II) и N-винилпир-
 ролидона (III) стиролом (IV) в присутствии каталитических количеств натрия без
 растворителя и в гексаметилафосфортриамиде (V). Показано, что при проведении реак-
 ции без растворителя алкилирование протекает с трудом, при применении же V выходы
 продуктов резко повышаются. В случае I и II образуются N-алкилированные (VI и
 VII), а III— α -C-алкилированный продукт (VIII). Дальнейшим α -C-алкилированием
 VI в бензоле получен диалкилированный продукт.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Взаимодействие N-метилпирролидона (IX) с олефинами в присут-
 ствии каталитических количеств натрия в бензоле и без растворителя
 протекает гладко с образованием моно- и диалкилированных продук-
 тов [1,2].

Особый интерес представляют лактамы, не содержащие замести-
 телей у атома азота. Нетрудно заметить, что они амбидентны и могут
 подвергаться как C-, так и N-алкилированию.

Показано, что в отличие от IX алкилирование I и II в бензоле не
 имеет места, а без растворителя протекает с трудом и образуются N-ал-
 килированные продукты с выходами 11 и 8%, соответственно (табл.).



I и VI, n=1, II и VII, n=3

Индивидуальность полученных соединений доказана с помощью
 ГЖХ, строение—ИК спектроскопией. В продуктах реакции отсутствует
 полоса поглощений в области 3140 см^{-1} , найденная в исходном соеди-
 нении.

С трудом протекает и алкилирование III. С целью увеличения вы-
 ходов продуктов реакция изучено алкилирование I—III стиролом в сре-

де V. Как видно из таблицы, при этом продукты реакции получаются с хорошими выходами.

Вопреки ожиданиям, полученные N-алкилпроизводные 2-лактамов ни в условиях реакции, ни в отдельном опыте не подвергаются дальнейшему α -С-алкилированию, аналогично IX. При этом стирол целиком полимеризуется, что обусловлено большей полярностью N-алкиллактамов по сравнению с незамещенными.

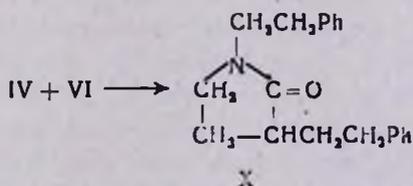
Таблица

Алкилирование лактамов стиролом в ГМФТА при 120°

Исходный амид	Соотношение амида к стиролу	Кон-во растворителя, мл	Продолжительность: взаимодействие, часы	Выход, %	Т. крист., °С, мм	Т. пл., °С	N, %	
							вычислено	найдено
I	1:1	—	10	11	160—162/4	42	7,41	7,44
	1:1	20	5	24				
	1:3	20	5	40				
	1:3	40	5	77				
II	1:1	—	10	8	160—162/3	35	6,45	6,33
	1:1	20	5	43				
	1:3	40	5	51				
III	1:1	—	10	17	200—202/7	35	6,51	7,04
	1:1	20	5	65				
VI	1:1*	40	1	69	230—232/4	—	4,78	4,68

* Реакция проводилась в бензоле.

Как и следовало ожидать, алкилирование VI стиролом в бензоле протекает гладко, приводя к X с выходом 69%.



Следует отметить, что взаимодействие I и II с избытком IV в V не только не приводит к диалкилпроизводным, но и снижает выход продукта моноалкилирования. Было сделано предположение, что это связано с уменьшением полярности среды. В подтверждение этому на примере алкилирования I показано, что с увеличением количества V выход продукта увеличивается. По всей вероятности, ускорение реакции связано также со специфической сольватацией катиона в среде V. Не исключена и возможность взаимодействия V с натрием с промежуточным образованием сильноосновного катализатора—диметиламида натрия [3].

Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля амида, 0,1—0,3 моля IV, 20—40 мл V, 0,2 г натрия, 0,05 г неозона «Д» перемешивалась 5 час. при 120°. В опыте с VI смесь 0,1 моля VI, 0,1 моля IV, 40 мл бензола, 0,1 г натрия, 0,05 г неозона «Д» перемешивалась 1 час при 78°. Перегонкой выделены продукты реакции. (табл). Там же приводятся результаты алкилирования без растворителя. ГЖХ проводилась на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, неподвижная фаза ПДЭГС 10% на хроматоне Н, размер колонки 2000×3 мм, температура 180—280°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Э. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 917 (1975).
3. G. P. Chiassotti, F. Gasparoni, Gazz. chim. Ital., 103, 619 (1973).