

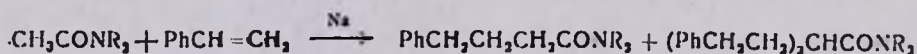
АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИАЛКИЛАЦЕТАМИДОВ СТИРОЛОМ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

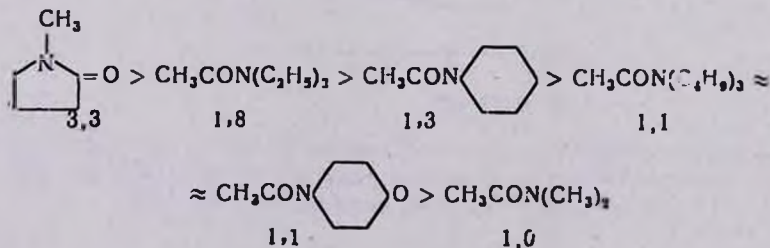
Поступило 1 XII 1975

В продолжение исследований по алкилированию N,N-диэтилацетамида (V) и N-метилпирролидона (VI) олефинами [1—3] и с целью выяснения влияния заместителей у атома азота на легкость алкилирования нами изучено C-алкилирование N,N-диалкилацетамидов (I—IV) стиролом в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что во всех случаях имеют место моно- и диалкилирование с образованием диалкиламинов γ -фенилмасляной и α -(β -фенилэтил)- γ -фенилмасляной кислот.



I. $\text{R}_2=(\text{CH}_3)_2$, II. $(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, III. $(\text{CH}_2)_5$, IV. $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$.

В случае I имеет место образование также и продукта триалкилирования $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_3\text{CC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$ (табл. 1). Методом конкурирующих реакций показано, что реакционноспособность амидов кислот приблизительно одинакова.



По сравнению с I—V большую активность проявляет VI, что, по всей вероятности, можно объяснить меньшей делокализацией промежуточного карбаниона, вызванной циклической структурой молекулы.

Экспериментальная часть

Алкилирование N,N-диалкилацетамидов стиролом. Смесь 0,05—0,15 моля N,N-диалкилацетамидов, 0,05—0,15 моля стирола, 0,2 г натрия, 20 мл бензола и 0,05 г неозона «Д» перемешивали при 78° 3—7 час. После отгонки растворителя перегонкой выделены продукты реакции. Данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

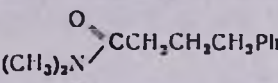
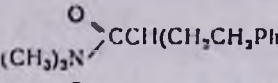
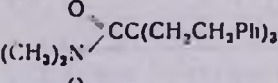
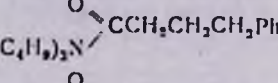
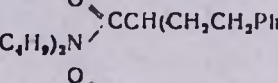
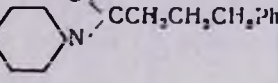
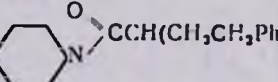
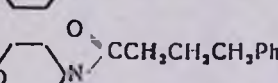
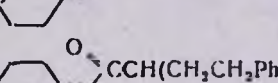
Алкилирование N-метилпирролидона и N,N-диалкилацетамидов стиролом в бензоле

Исходный амид	Амид : стирол, моли	Продолжит. реакции, час	Выход продуктов реакции, %		
			моноалкилированный	диалкилированный	триалкилированный
VI	1:1*	3	33	34	—
	1:2*	6	9	40	—
V	1:1*	3,5	39	36	18
	1:3*	2,5	~7	20	47
I	1:1	7	6	11	16
	1:1**	3	2	15	16
	1:3**	7	5	8	27
II	3:1	3	32	—	—
	1:1	3	21	37	—
	1:3	3	22	55	—
III	3:1	7	14	71	—
	1:1	7	17	25	—
	1:3	7	5	64	—
IV	1:1	7	3	14	—
	1:3	7	15	24	—

* Данные работы [1]. ** Без растворителя.

Определение сравнительной реакционной способности I—VI. Смесь 8,7 г (0,1 моля) I, 9,9—17,1 г (0,1 моля) одного из II—VI, 1,04 г (0,01 моля) стирола, 0,1 г натрия, 40 мл бензола и 0,05 г неозона «Д» перемешивали при 78° до полной конверсии стирола. Ход реакции контролировали ГЖХ по расходу исходных амидов. ГЖХ проводили 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°).

Таблица 2

Соединение	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %	
				вычис- лено	найдено
	136—138,3	0,9748	1,5170	7,33	7,71
	180—182,2	1,0170	1,5392	4,74	5,18
	235—236,3	—	—	3,51	4,03
	160—163,2	0,9478	1,5038	5,09	5,12
	212—214,2	0,9820	1,5270	3,69	3,71
	158—160,2	0,9774	1,4980	6,06	6,12
	208—210,2	1,0123	1,5330	4,18	4,21
	160—162,2	1,1170	1,5480	6,00	6,12
	210—212,2	—	—	4,16	3,78

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 28, 815 (1975).
3. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Э. А. Григорян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 28, 917 (1975).