

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТЕТРАМЕТИЛЕНСУЛЬФОНА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 15 VII 1976.

Взаимодействие тетраметиленсульфона со стиролом, бутадиеном и изопреном в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле приводит к образованию продуктов моно- и ди- α -алкилирования. В случае бутадиена и изопрена имеет место как 1,4-, так и 1,2-присоединение. На примере взаимодействия тетраметиленсульфона с изопреном в гексаметилфосфортриамиде исследовано влияние апротонного биполярного растворителя на ход реакции.

Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Амины, пмины, алкилароматические соединения, дизамещенные амиды кислот — соединения, содержащие подвижные атомы водорода, алкилируются стиролом, бутадиеном и их алкилпроизводными в присутствии натрия [1—5]. В большинстве случаев реакции протекают гладко, продукты образуются с высокими выходами, что обуславливает препаративный интерес этого метода алкилирования.

В настоящем сообщении изучено α -С-алкилирование тетраметиленсульфона непредельными соединениями в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что взаимодействие тетраметиленсульфона со стиролом в бензоле в присутствии каталитических количеств натрия протекает гладко и приводит к моно- и диалкилированным продуктам (табл. 1). В спектре ПМР диалкилированных производных протоны 2- и 5-метиновых групп проявляются в виде сильно расщепленных мультиплетов в области 2,4—3,0 м. д., что возможно только при симметричном замещении (I). В противном случае (II, III) следовало ожидать наличия триплетных сигналов от протонов 5-метиловых групп в той же области, а при реализации структуры II, кроме этого, проявления триплетов от протонов 3- и 2(1')-метиленовых групп в области 1,2—2,4 м. д. На основании этих данных диалкилированному продукту приписано строение I, что согласуется с данными [6, 7].

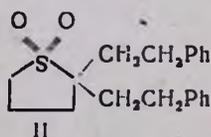
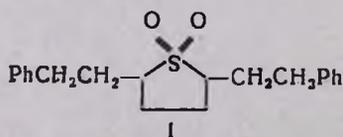
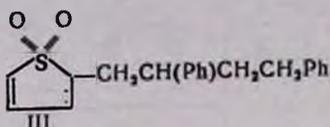


Таблица 1

Алкилирование тетраметилсульфона и его моноалкилированных продуктов непредельными соединениями

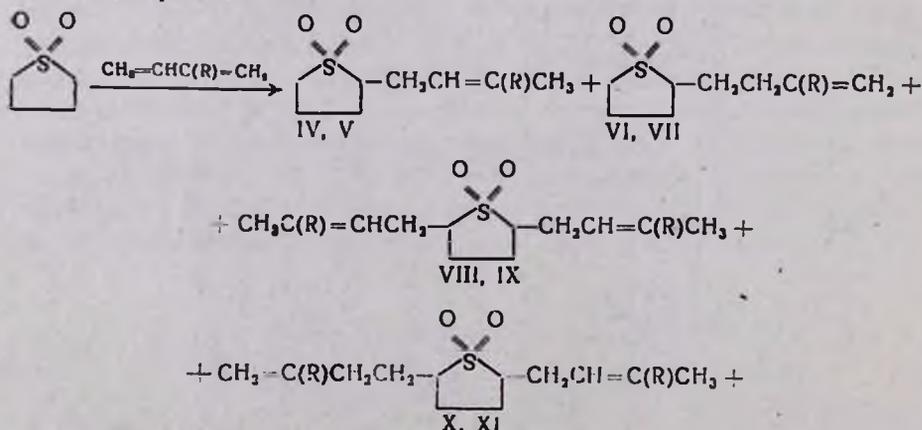
Исходные вещества		Соотношение сульфона и олефина	Продолжит. реакции, час	Температура реакции, °С	Выход про- дуктов, %		Т. кип., °С/мм		n _D ²⁰		d ₄ ²⁰		S, %					
сульфон	олефин				моно-	ди-	моно-	ди-	моно-	ди-	моно-	ди-	моно-	ди-	найдено		вычислено	
															моно-	ди-	моно-	ди-
тетраметиллен- сульфон	стирол	1:1	0,5	80	69	12	202—203/2	315—316/3	—	—	—	—	14,71	9,84	14,24	9,75		
		1:3			67	17												
	бутадиен	1:1	10	40	56	22	140—141/3	152—153/2	1,4952	1,5030	1,0387	1,0036	17,93	14,34	18,39	14,03		
1:3		57			25													
изопрен	1:1	10	40	63	7	142—143/2	159—160/2	1,4977	1,5015	1,0332	1,1078	16,87	12,37	17,02	12,50			
	1:3			70	10													
смесь IV и VI	стирол	1:3	3	80	—	83	—	233—235,25	—	—	—	—	—	11,69	—	11,51		
		изопрен			1:3	10	40	—	76	—	164—165/2	—	1,5011	—	1,0123	—	12,86	—
смесь V и VII	стирол	1:3	3	80	—	81	—	216—217/2	—	—	—	—	10,72	—	10,95			

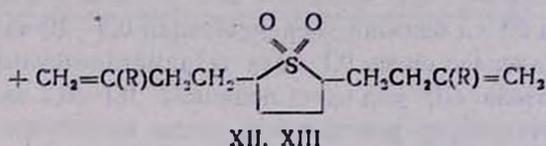


Как видно из данных табл. 1, даже в случае 3-кратного избытка стирола превалирует моноалкилированный продукт.

Взаимодействие тетраметилсульфона с бутадиеном также приводит к смеси моно- и диалкилированных продуктов с преобладанием первого. В спектре ПМР моноалкилированного продукта соотношение интегральных интенсивностей сигналов олефиновых протонов, проявляющихся в области 4,8—5,3 м. д. и 5,4—6,0 м. д., составляет 3:2. В то же время для 1,2-изомера следовало ожидать соотношения 2:1, а для 4,1-изомера—1:1. Исходя из этого, а также из соотношения интегральных интенсивностей сигналов насыщенных олефиновых протонов, сделан вывод о том, что продукт представляет собой смесь двух изомеров 1,2- и 1,4-присоединения. В ИК спектрах моно- и диалкилированных продуктов наблюдаются две полосы поглощений при 1638 и 1670 см^{-1} , что также указывает на наличие смеси 1,2- и 1,4-изомеров.

Аналогично протекает взаимодействие тетраметилсульфона с изопреном. В спектре ПМР моноалкилированного продукта наряду с двумя сигналами от *цис*- и *транс*-метильных групп (1,67 и 1,75 м. д., соответственно), расщепленными в дублет ($j=1,5 \text{ гц}$) за счет взаимодействия с олефиновым протоном, и триплетом от олефинового протона ($\delta=5,15 \text{ м. д.}$, $j=7 \text{ гц}$), относящимся к 1,4-изомеру, наблюдается также уширенный синглетный сигнал при 4,7 м. д., который может быть отнесен к протонам $=\text{CH}_2$ группы. На основании этого можно утверждать, что продукт алкилирования изопреном также является смесью 1,4- и 1,2-изомеров. В ИК спектрах моно- и диалкилированных продуктов наблюдаются полосы поглощений при 1647 и 1670 см^{-1} , что подтверждает наличие двух изомеров. Соответственно с этими рассуждениями продукты диалкилирования бутадиеном и изопреном должны представлять собой смесь трех изомеров: 1,2—1,2-, 1,2—1,4- и 1,4—1,4-присоединения





IV, VI, VIII, X, XII; R=H. V, VII, IX, XI, XIII; R=CH₃.

Для получения продуктов ди-, три- и тетраалкилирования взаимодействие тетраметиленсульфона с изопреном проведено в биполярном апротонном растворителе—гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА).

Таблица 2

Алкилирование тетраметиленсульфона изопреном в ГМФТА*

Время взаимодействия, час	Выход алкилированного тетраметиленсульфона				Суммарный выход, %
	моно-	ди-	три-**	тетра-***	
3	30	11	5	2	48
5	15	13	21	21	70
8	10	20	27	28	85
15	8	13	26	40	87

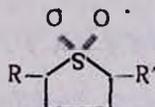
* За ходом реакции следили методом ГЖХ.

** Вязкая жидкость, т. кип. 178–279°/2 мм. S, %: найдено 10,11, вычислено 9,90.

*** Вязкая жидкость, т. кип. 198–199°/2 мм. S, %: найдено 8,03, вычислено 8,21.

Как видно из данных табл. 2, алкилирование в ГМФТА протекает глубже. Этот факт, по-видимому, можно объяснить как полярностью среды, так и специфической сольватацией катиона. Не исключено также образование сильноосновного агента—диметиламида натрия, в системе щелочной металл—ГМФТА [8].

С целью получения смешанноалкилированных сульфонов изучено взаимодействие смесей IV+VI, V+VII со стиролом, а также IV+VI с изопреном. В результате с хорошими выходами получены XIV—XVI, каждый из которых, по данным ПМР и ИК спектроскопии, является смесью изомеров 1,2- и 1,4-присоединения (табл. 1).



XIV; R=PhCH₂CH₂, R'=C₅H₉; XV; R=PhCH₂CH₂, R'=C₄H₇;

XVI; R=C₅H₉, R'=C₄H₇.

Экспериментальная часть

Алкилирование тетраметиленсульфона стиролом, изопреном и бутадиеном. Смесь 0,1 моля тетраметиленсульфона, 0,1–0,3 моля стирола или изопрена, 0,1 г натрия, 0,05 г ингибитора полимеризации—