

АЛКИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СН-КИСЛОТ СТИРОЛОМ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, Ш. А. МАРКАРЯН, А. П. ЕНГОЯН
 и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 7 VI 1977

Осуществлено алкилирование индена, флуорена, 9-метилфлуорена, дифенил- и трифенилметанов стиролом в присутствии каталитических количеств натрия и *трет*-бутилата натрия. Показано, что в первых трех случаях алкилирование происходит в гексаметилфосфортриамиде, а в последних двух—без растворителя. В зависимости от мольного соотношения исходных реагентов флуорен образует продукты моно- и диалкилирования, остальные—только продукты моноалкилирования. При алкилировании индена установлен факт прототропной изомеризации.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Алкилирование СН- и NH-кислот ненасыщенными углеводородами в присутствии каталитических количеств щелочных металлов протекает гладко для соединений со средними значениями pK_a [1—3]. В случае сильных кислот ($pK_a < 25$) неуклеофильность образовавшихся анионов оказывается недостаточной для присоединения к олефину, а слабые кислоты ($pK_a > 35$) либо не металлируются, либо их взаимодействие с непредельными углеводородами приводит к продуктам полимеризации.

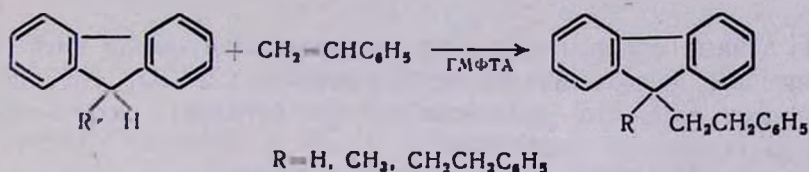
В настоящей работе сделана попытка применить этот метод алкилирования к некоторым относительно слабым (дифенилметан, pK_a 35 [4] и трифенилметан, pK_a 33 [4]) и сильным (циклопентадиен, индол, α -метилиндол, инден, флуорен, 9-метилфлуорен, $pK_a < 25$) СН- и NH-кислотам.

Установлено, что взаимодействие трифенил- и дифенилметана со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия без растворителя сопровождается полимеризацией и продукт моноалкилирования получается с выходами 13 и 14%, соответственно (табл.).

При изучении взаимодействия сильных СН- и NH-кислот со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле, гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и без растворителя найдено, что в условиях реакции циклопентадиен, индол и α -метилиндол не подвергаются алкилированию, а реакция индена, флуорена и 9-метилфлуорена происходит только в апротонном диполярном растворителе—ГМФТА.

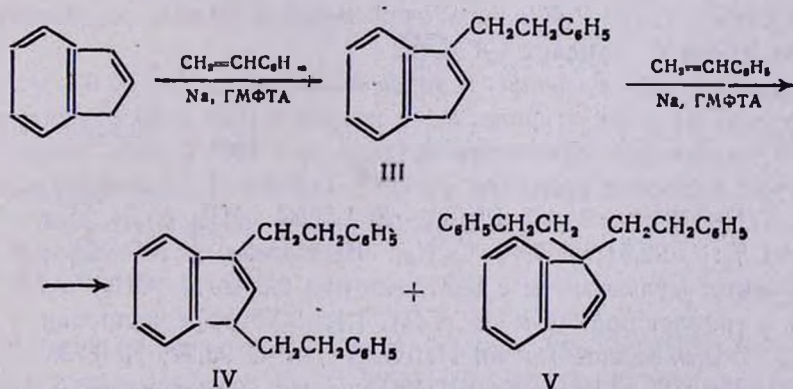
Взаимодействие флуорена со стиролом при эквимольном соотношении реагентов приводит к продукту моноалкилирования (9-(β-фенилэтил)флуорен, I), при 2-кратном же избытке стирола в основном образуется продукт диалкилирования (9,9-ди-(β-фенилэтил)флуорен, II).

Гладко протекает также алкилирование стиролом 9-метилфлуорена I. Из этого факта можно заключить, что заместитель в 9-положении флуорена практически не оказывает стерического влияния [5].

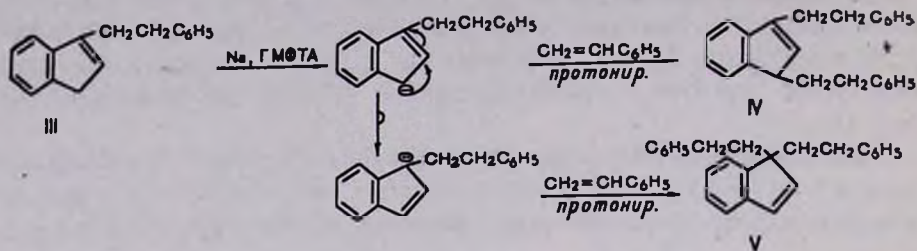


По сравнению с флуореном инден алкилируется труднее, что можно объяснить большей кислотностью индена и, следовательно, меньшей нуклеофильностью соответствующего карбаниона. В этом случае в отличие от флуорена в условиях как эквимольного соотношения реагентов, так и 2-кратного избытка стирола образуется исключительно продукт моноалкилирования, который, по данным ПМР спектроскопии, представляет собой 3-(β-фенилэтил)инден (III). Наблюдаемое уменьшение выхода III при соотношении реагентов 1:2, по-видимому, обусловлено понижением полярности среды [6].

Диалкилированный продукт индена удалось получить лишь при алкилировании III стиролом. В результате получается смесь 1,3-ди(β-фенилэтил)индена (IV) и 1,1-ди(β-фенилэтил)индена (V) [4] в мольном соотношении 2,5:1.



Образование смеси дизамещенных инденов можно представить схемой, включающей отщепление протона из III, после чего образовавшийся карбанион атакует молекулу стирола либо непосредственно, либо после изомеризации.



Из данных таблицы видно, что алкилирование индена имеет место также при применении диметилсульфоксида (ДМСО). При применении менее основного катализатора—*трет*-бутилата натрия—выход продукта составляет лишь 13%.

Изучено также влияние каталитических количеств макроциклического полиэфира—дибензо(18)крауна-6, обладающего способностью образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, на алкилирование флуорена и индена. Оказалось, что при этом выход продукта увеличивается на 14 и 12%, соответственно.

Экспериментальная часть

Дифенилметан («ч.»), трифенилметан («ч.») и флуорен («ч.») использовали без дополнительной очистки. Инден («ч.») и стирол («ч.») непосредственно перед опытом перегоняли в вакууме. ГМФТА («ч.») и ДМСО («х.ч.») выдерживали над молекулярными ситами (4А) и перегоняли в вакууме над гидридом кальция.

Спектры ПМР получены на спектрометре высокого разрешения Hitachi Perkin-Elmer R-20B с рабочей частотой 60 мГц, растворитель— CCl_4 , внутренний стандарт—ГМДС.

Алкилирование дифенил- и трифенилметанов. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1 моля стирола, 0,1 г натрия и 0,05 г ингибитора полимеризации—неозона «Д», перемешивали при 130° 3 часа. Перегонкой в вакууме выделили продукты реакции (табл.): 1,1,3-трифенилпропан, т. кип. 171—172°/1 мм, d_4^{20} 1,0463, n_D^{20} 1,5968, M_{rD} 88,54, выч. 88,37. Найдено %: С 92,51; Н 7,46. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}$. Вычислено %: С 92,64; Н 7,36. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,3 м. д. (CH_2) и 7,0 м. д. (C_6H_5) и триплет при 3,7 м. д. (CH). 1,1,1,3-Тетрафенилпропан; т. кип. 234—235°/1 мм, вязкое масло. Найдено %: С 93,21; Н 6,73. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}$. Вычислено %: С 93,10; Н 6,90. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,5 м. д. (CH_2) и 7,0 м. д. (C_6H_5).

Алкилирование флуорена, 9-метилфлуорена и 1. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1—0,2 моля стирола, 0,1 г натрия и 0,05 г неозона «Д» в 10 мл ГМФТА перемешивали при 85° 5 час. Перегонкой в вакууме выделили продукты реакции:

I, т. кип. 190—191°/2 мм, вязкое масло. Найдено %: С 93,30; Н 6,70. $C_{21}H_{18}$. Вычислено %: С 93,33; Н 6,67. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,1 м. д. (CH_2), 7,1 м. д. (ароматические протоны) и триплет при 3,7 м. д. (СН).

II, т. кип. 255—256°/2 мм, т. пл. 92° (из спирта). Найдено %: С 93,02; Н 6,67. $C_{29}H_{26}$. Вычислено %: С 93,05; Н 6,95. ПМР спектр: мультиплеты при 2,0 м. д. (CH_2) и 7,1 м. д. (ароматические протоны).

Таблица

Алкилирование некоторых СН-кислот стирилом

Исходный углеводород	pK_a	Растворитель	Мольное соотношение углеводорода к стирилу	Выход алкилированного продукта, %
Трифенилметан	33	бензол	1:1	—
		ГМФТА	1:1	—
		—	1:1	13
Дифенилметан	35	—	1:1	14
		—	1:1	—
Флуорен	25	бензол	1:1	—
		ГМФТА	1:1	52
		ГМФТА	1:2	56***
		ГМФТА**	1:1	66
9-Метилфлуорен		ГМФТА	1:1	56
9-(β -Фенилэтил)флуорен		ГМФТА	1:1	52
Инден	21	—	1:1	—
		бензол	1:1	—
		ГМФТА	1:1	37
		ГМФТА	1:2	28
		ГМФТА**	1:1	49
		ГМФТА****	1:1	13
		ДМСО	1:1	35
3-(β -Фенилэтил)инден		ГМФТА	1:1	32

* Данные [4].

** Опыт с полиэфиром дибензо(18)краун-6.

*** В том числе 53%, II и 3% I.

**** Опыт с трет-бутилатом натрия.

9-Метил-9-(β -фенилэтил)флуорен, т. кип. 228—229°/7 мм, т. пл. 56° (из спирта). Найдено %: С 93,31; Н 6,66. $C_{22}H_{19}$. Вычислено %: С 93,29; Н 6,71. ПМР спектр: мультиплеты при 2,0 м. д. (CH_2) и 7,1 м. д. (ароматические протоны).

Алкилирование индена и III. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1—0,2 моля стирила, 0,1 г натрия (или 0,3 г трет-бутилата натрия), 0,05 г неозона «Д» в 10 мл ГМФТА (или ДМСО) перемешивали при 85° 5 час. Аналогично проводили опыт с 0,4 г полиэфира дибензо-(18)краун-6.

III, т. кип. $134-135^{\circ}/2$ мм, d_4^{20} 1,0705, n_D^{20} 1,5977, MR_D 70,08, выч. 70,83. Найдено %: С 92,21; Н 7,19. $C_{17}H_{16}$. Вычислено %: С 92,72; Н 7,28. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,8 м. д. (CH_2CH_2), 3,1 м. д. (CH_2 в индене), 5,9 м. д. (2-СН в индене) и 7,0 м. д. (ароматические протоны).

Смесь IV и V, т. кип. $199-200^{\circ}/1$ мм, вязкое масло. Найдено %: С 92,69, Н 7,35. Вычислено %: С 92,59; Н 7,41. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,0 м. д. (CH_2CH_2 в 1-положении индена), 2,8 м. д. (CH_2CH_2 в 3-положении индена), 3,1 м. д. (1-СН в индене), 5,7 м. д. (2-СН в индене), 5,9 м. д. (3-СН в индене) и 7,0 м. д. (ароматические протоны).

ՈՐՈՇ ՇԽ-ԲԹՈՒՆԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈԸ

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ժ. Լ. ՋԱՆԶՈՒԼՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ,
Ա. Ֆ. ԵՆԳՈՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐԿՐՈՍՅԱՆ

Իրականացվել է ինդենի, ֆլուորենի, 9-մեթիլֆլուորենի, դիֆենիլ- և տրիֆենիլմեթանների ալկիլումը ստիրոլով նատրիումի և նատրիումի երր-բուտիլատի կատալիտիկ քանակություների ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ առաջին երեք դեպքերում ալկիլումը տեղի է ունենում հեքսամեթիլֆոսֆորտրիամիդում, իսկ վերջին երկուսի ժամանակ առանց լուծիչի:

ALKYLATION OF SOME CH-ACIDS WITH STYRENE

A. Ts. MALKHASSIAN, Zh. L. JANJULIAN, Sh. A. MARKARIAN,
A. P. ENGOYAN and G. T. MARTIROSSIAN

The alkylation of indene, fluorene, 9-methyl fluorene, diphenyl and triphenyl methanes with styrene in the presence of catalytic amounts of metallic sodium and sodium tert-butyrate has been studied. In the first three cases alkylation has been shown to proceed in hexamethylphosphortriamide, while in the latter two cases no solvent is required.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартирисян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 8, 446 (1970).
2. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартирисян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
3. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартирисян, Арм. хим. ж., 29, 553 (1976).
4. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1872.
5. A. Mathieu, Bull. Soc. chim. Fr., 1971, 1540.
6. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартирисян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).