

## КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОСНОВНЫМИ АГЕНТАМИ АЛКИЛИРОВАНИЕ 2,5-ДИГИДРОТИОФЕН-1,1-ДИОКСИДОВ

Э. М. АСАТРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН,  
 А. П. ЕНГОЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 III 1978

Изучено алкилирование 2,5-дигидротioфен-1,1-диоксида и 3-метил-2,5-дигидротioфен-1,1-диоксида акрилонитрилом, метилакрилатом и метилметакрилатом в присутствии каталитических количеств основных агентов. Показано, что при этом имеет место образование продуктов прототропной аллильной изомеризации, алкилирования-изомеризации, а также алкилирования-отщепления. При взаимодействии 3-метил-2,5-дигидротioфен-1,1-диоксида с галондными алкилами в условиях двухфазного катализа образуются продукты изомеризации и алкилирования-изомеризации.

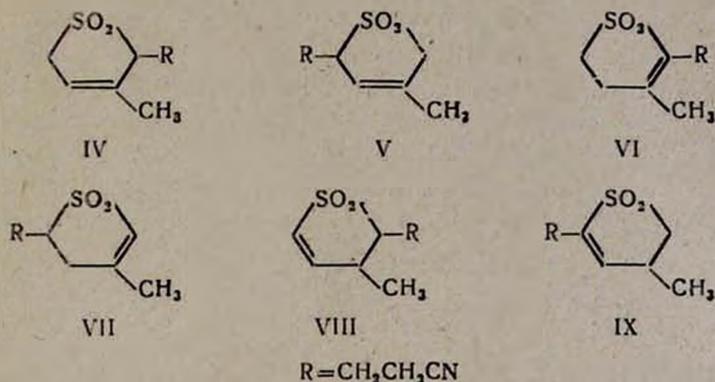
Табл. 4, библиограф. ссылок 10.

Недавно нами было показано, что тетраметиленсульфон в присутствии каталитических количеств натрия легко алкилируется стиролом, изопреном и бутадиеном [1]. При попытке распространить эту реакцию на сульфоны изопрена и бутадиена—3-метил-2,5-дигидротioфен-1,1-диоксид (I) и 2,5-дигидротioфен-1,1-диоксид (II), было замечено, что в аналогичных условиях  $\alpha$ -С-алкилирование не имеет места. Этот факт можно объяснить большей кислотностью  $\alpha$ -С-Н связи в I и II по сравнению с тетраметиленсульфоном, из-за чего затруднено присоединение образовавшихся карбанионов к стиролу. Поэтому в условиях реакции наблюдается лишь полимеризация стирола. Исходя из этого представляло интерес проверить возможность алкилирования указанных сульфонов более электрофильными ненасыщенными соединениями—акрилонитрилом (АН), метилакрилатом (МА) и метилметакрилатом (ММА).

Показано, что взаимодействие I с АН в присутствии каталитических количеств натрия с последующей перегонкой реакционной смеси приводит к образованию двух кристаллических и одного жидкого продуктов реакции, которые, по данным ГЖХ, являются индивидуальными соединениями. Следует отметить, что наличие I в продуктах перегонки исключено, т. к. сульфоны 1,3-диенов количественно разлагаются при температурах выше 120° [2]. Структура одного из кристаллических продуктов (т. пл. 77—78°) как 3-метил-2,3-дигидротioфен-1,1-диоксида (III) подтверждена данными ПМР и ИК спектроскопии. Сигнал олефинового протона этого продукта смещен в более слабое поле (6,35 м. д.) по сравнению с соответствующим сигналом исходного соединения (5,6 м. д.), что,

очевидно, вызвано наличием в соседнем положении сильной электроноакцепторной сульфогруппы. При этом протоны 4- и 5-метиленовых групп гетероцикла проявляются в виде двух триплетов при 2,83 и 3,33 м. д., соответственно. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 1642 (C=), 1160, 1280, ( $\text{SO}_2$ )  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ). Кроме того, факт образования III в условиях реакции согласуется с данными [3—5].

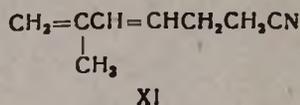
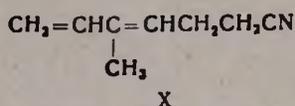
Другое кристаллическое соединение с т. пл. 101—102°, по данным элементного анализа и масс-спектрометрии, является продуктом моноалкилирования I АН (молекулярный вес 185), одной из структур IV—IX.



Строение этого вещества как VI доказано с помощью масс-спектрометрии, а также ИК и ПМР спектроскопии. В масс-спектре присутствует интенсивный пик иона с  $m/e$  103, являющийся максимальным в спектре 2,3-дигидрофен-1,1-диоксида [6]. Исходя из факта отсутствия пика с  $m/e$  103 в масс-спектре исходного I становится возможным исключить наличие структур IV и V. Вместе с тем образование иона с  $m/e$  103 в случае реализации структур VII и IX невозможно, т. к. в масс-спектре не наблюдаются фрагменты, соответствующие  $[\text{M}-(\text{CHCH}_2\text{CN})]$  и  $[\text{M}-(\text{CHO})]$ . Следовательно, элиминирование радикала  $\text{PCO}$  из молекулярного иона является одностадийным, что возможно только для структур VI и VII. С этими структурами согласуются также данные ИК спектроскопии [ $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 1160, 1298 ( $\text{SO}_2$ ), 1635 (C=C), 2255 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 1380 ( $\text{CH}_3$ )]. В спектре ПМР этого соединения отсутствуют сигналы, соответствующие олефиновому протону, и имеются два триплетных сигнала при 3,23 и 2,77 м. д., относящиеся к двум метиленовым группам. Такая картина возможна только при реализации структуры VI.

На основании данных элементного анализа, а также работы [7] можно было предположить, что жидкая фракция является продуктом отщепления  $\text{SO}_2$  от IV, а не V, т. е. получается 1-циано-4-метил-3,5-гексадиен (X). В ИК спектре имеются следующие полосы поглощений:  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 1603, 1634 (сопряж. двойные связи), 2320 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),  $\delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 880 ( $=\text{CH}_2$ ), 1390 ( $\text{CH}_2$ ). В масс-спектре этой фракции максимальным по массовому числу является пик иона с  $m/e$  121, что соответствует X или XI. В спектре ПМР в области 6,0—6,9 м. д. наблюдается мультиплет, по

интенсивности соответствующий одному олефиновому протону. В эту область могут попасть как сигнал 4-Н изомера XI, так и сигнал 5-Н изомера X. Константы спин-спинового взаимодействия, полученные при расшифровке этой части спектра, могут быть согласованы лишь со строением X.



Наблюдаемый мультиплет является наложением двух мультиплетов разных интенсивностей (70:30) с константами спин-спинового взаимодействия 17,6 и 10,6 Гц, соответствующих транс- и цис-взаимодействию с соседними олефиновыми протонами 6-Н. Кроме того, константа спин-спинового взаимодействия с 3-Н в первом случае равна 0,64, а во втором—0,8 Гц, что указывает на наличие двух пространственных изомеров соединения X. Последними, очевидно, являются цис- и транс-изомеры X относительно двойной связи С=С третьего положения.

Таким образом, изучаемая фракция является смесью цис- и транс-изомеров X.

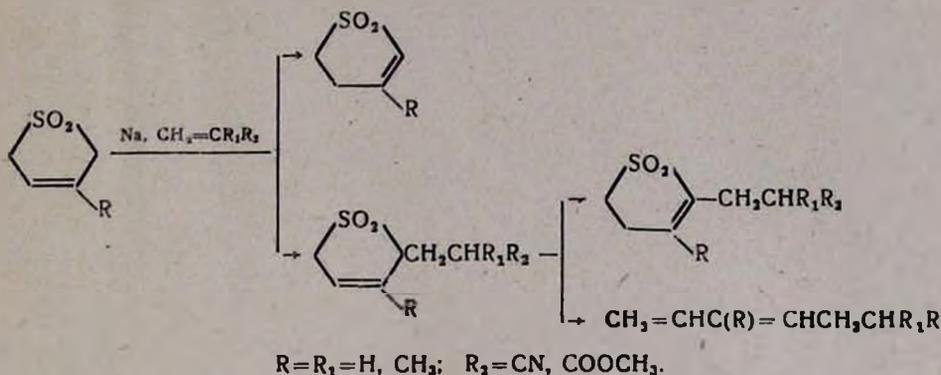
Таблица 1  
Алкилирование I и II непредельными соединениями  
в присутствии каталитических количеств натрия

Сульфон	Непредельное соединение	Соотношение реагентов, моли	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Выход продуктов реакции, %			
					изомеризация	алкилирование-отщепление	алкилирование-изомеризация	суммарный
I	АН	1:1	78	2	45	5	18	68
		1:2			26	6	20	52
		1:4			15	8	27	50
		1:1*			44	5	15	64
	МА	1:2**	40	8	20	68		
		1:1	80	3	40	5	14	58
		1:2			30	5	20	55
		1:4			22	6	24	52
	ММА	1:1			100	5	38	3
		1:2	34	4			14	52
		1:4	37	6			18	52
	АН	1:1	76	2	23	7	17	45
1:4		10			5	20	38	
МА	1:1	80	3	25	3	10	38	
	1:1			100	5	21	2	5

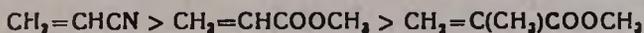
\* Опыт проводили в 10 мл бензола.

\*\* Опыт проводили в 10 мл ГМФТА.

Выходы продуктов реакции I с АН (при эквимольном соотношении реагентов) составляют: III—45, VI—18, X—5% (табл. 1). Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии II с АН, а также I и II с МА и ММА (структуры продуктов реакции в этих случаях доказаны данными элементного анализа и ИК спектроскопии). Образование указанных продуктов реакции можно представить общей схемой



Как и следовало ожидать, электрофильность изученных непредельных соединений уменьшается в ряду



На примере взаимодействия I с АН изучено влияние растворителя на выходы продуктов реакции (табл. 1). Показано, что добавки бензола или гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) не оказывают существенного влияния на выходы продуктов.

Как и ожидалось, увеличение молярной доли непредельного соединения приводит к уменьшению выхода продукта изомеризации и увеличению выходов продуктов алкилирования-изомеризации и алкилирования-отщепления.

Исследовано влияние каталитических количеств различных основных агентов (Na, *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK, KOH) на выходы продуктов реакции (табл. 2). Показано, что по мере уменьшения основности катализатора (Na > *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK > KOH) наблюдается уменьшение суммарного выхода продуктов, в то время как соотношение продуктов изомеризации, алкилирования-изомеризации и алкилирования-отщепления остается приблизительно постоянным.

При проведении алкилирования I в более мягких условиях, при 20° в присутствии каталитических количествах тритона «Б», 2- и 4-кратными избытками АН выходы VI составляют 53 и 72, III—30 и 15%, соответственно, а X вовсе не образуется.

Изучено также алкилирование I хлористым бензилом, нодистым метилом и *п*-дихлорбензолом по двухфазному каталитическому методу [8]. Показано, что взаимодействие I с эквимольным количеством хлористого бензила в присутствии 50% водного раствора едкого натра и каталитических количеств хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА) приво-

дят к продукту изомеризации-алкилирования (XII) с выходом 23%. Наряду с этим имеет место образование продукта изомеризации III (12%) и бензильного эфира XII (47%).

Таблица 2

Влияние основных агентов на выходы продуктов реакции I с неопределенными соединениями (эквивалентное соотношение реагентов)

Неопределенное соединение	Na				трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O				KOH			
	изомеризация	алкилирование-отщепление	ацетилирование-изомеризация	суммарный выход	изомеризация	алкилирование-отщепление	алкилирование-изомеризация	суммарный выход	изомеризация	алкилирование-отщепление	алкилирование-изомеризация	суммарный выход
АН	45	5	18	68	41	4	17	62	37	2	9	48
МА	40	4	14	58	29	2	8	39	30	1	6	37
ММА	32	3	10	45	23	0	6	29	20	0	4	24

Строение XII доказано с помощью масс-спектрометрии, ПМР и ИК спектроскопии. Максимальным по массовому числу в масс-спектре является пик иона с  $m/e$  222, что совпадает с молекулярным весом соединения XII. Кроме того, присутствие в спектре пика с  $m/e$  103 свидетельствует о нахождении бензильного радикала в положении 2 в I. В спектре ПМР этого соединения наблюдаются синглетные сигналы протонной метильной группы (1,75 м. д.), метиленовой группы бензильного фрагмента (3,63 м. д.) и бензольного кольца (7,20 м. д.). Два триплетных сигнала при 2,60 и 3,15 м. д. относятся соответственно к метиленовым группам четвертого и пятого положений в I.

Структура XIII доказана идентификацией с известным образцом по ГЖХ, данными ПМР и ИК спектроскопии, кроме того, она согласуется с [9]. В спектре ПМР XIII наблюдаются два сигнала при 4,40 и 7,17 м. д., соответствующих протонам метиленовых групп и бензольных колец, в ИК спектре—полосы поглощений при 1065 и 1090  $см^{-1}$ , характерные для С—О—С группы.

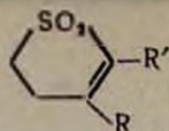
В среде диметилсульфоксида (ДМСО) выходы XII, III и XIII составляют 32, 15 и 44%, соответственно.

Взаимодействие I с иодистым метилом в ДМСО приводит к образованию смеси III и 2,3-диметил-2,3-дигидротнитофен-1,1-диоксида (XIV). В спектре ПМР смеси продуктов, кроме вышеуказанных сигналов, характерных для III, наблюдаются также два синглета при 1,87 и 1,37 м. д. и триплет при 3,15 м. д., относящиеся соответственно к протонам метильных групп и 5-метиленовой группы XIV. В масс-спектре смеси присутствуют два молекулярных иона с  $m/e$  132 и 146, соответствующих молекулярным весам III и XIV. Выходы III и XIV, по данным ГЖХ, составляют 42 и 14%, соответственно.

Попытка осуществить алкилирование I *n*-дихлорбензолом в ДМСО привела к образованию лишь III с выходом 47%, т. е. из-за малой реак-

R	R'	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	C
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	173—174/2	101—102	51,61
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	164—165/2	103,5—104,5	49,67
	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	179,2	108—109	51,73
	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	172—173/2	71	64,83
	CH <sub>3</sub> *	128—129/2	55	—
H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	175/3	98,5—99,5	49,17
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	159—160/2	102	46,96
	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	171—172	106,5—107,5	49,44

\* Смесь III и XIV.



Найдено, %			Вычислено, %				ИК спектр, $\text{cm}^{-1}$
H	N	S	C	H	N	S	
5,72	7,36	17,35	51,89	5,95	7,57	17,30	$\delta_{\text{C-H}}$ , 1380 ( $\text{CH}_2$ ), $\nu_{\text{SO}_2}$ , 1160, 1290 ( $\text{SO}_2$ ), $\nu_{\text{C-C}}$ 1635, $\nu_{\text{C-N}}$ 2255
6,43	—	14,41	49,54	6,42	—	14,68	$\delta_{\text{C-H}}$ , 1380, $\nu_{\text{SO}_2}$ , 1160, 1300, $\nu_{\text{C-C}}$ 1630, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720
7,01	—	13,53	51,72	6,90	—	13,79	$\delta_{\text{C-H}}$ , 1380, $\nu_{\text{SO}_2}$ , 1150, 1310, $\nu_{\text{C-O}}$ 1132, $\nu_{\text{C-C}}$ 1632, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720
6,35	—	14,24	64,86	6,31	—	14,41	$\nu_{\text{C-C}}$ 1632, $\nu_{\text{SO}_2}$ , 1130, 1280, $\nu_{\text{C-H}}$ , 1480, 1580
—	—	—	—	—	—	—	$\nu_{\text{SO}_2}$ , 1160, 1310, $\nu_{\text{C-C}}$ 1635
5,11	8,13	18,77	49,12	5,26	8,19	18,71	$\nu_{\text{SO}_2}$ , 1120, 1295, $\nu_{\text{C-C}}$ 1630, $\nu_{\text{C-N}}$ 2250
6,01	—	15,51	47,06	5,88	—	15,09	$\nu_{\text{SO}_2}$ , 1150, 1300, $\nu_{\text{C-O}}$ 1135, $\nu_{\text{C=C}}$ 1630 $\nu_{\text{C=O}}$ 1720
6,46	—	14,77	49,54	6,42	—	14,68	$\nu_{\text{SO}_2}$ , 1152, 1300, $\nu_{\text{C-O}}$ 1135, $\nu_{\text{C=C}}$ 1632, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720

Соединения  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{R})\text{CHR}'$ 

R	R'	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, $\text{см}^{-1}$
					C	H	N	C	H	N	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	47/2	1,4870	0,9352	79,19	9,17	11,16	79,34	9,09	11,57	$\delta_{\text{=CH}_2}$ 880, $\delta_{\text{CH}_2}$ 1390, $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1603, 1634, $\nu_{\text{C=C}}$ 2230
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	56/2	1,4861	0,9834	69,83	9,07	—	70,13	9,09	—	$\delta_{\text{=CH}_2}$ 878, $\delta_{\text{CH}_2}$ 1380, $\nu_{\text{C=O}}$ 1140, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720, $\nu_{\text{сопр. C=O}}$ 1599, 1630
	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	62—63/2	1,4866	0,9745	71,17	9,59	—	71,43	9,52	—	$\delta_{\text{=CH}_2}$ 879, $\delta_{\text{CH}_2}$ 1385, $\nu_{\text{C=O}}$ 1140, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720, $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1600, 1637
H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	38/2	1,4826	0,9102	78,09	8,73	13,11	78,50	8,41	13,08	$\delta_{\text{=CH}_2}$ 898 $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1592, 1640, $\nu_{\text{C=C}}$ 2300
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	52—53/2	1,4811	0,9884	68,73	8,43	—	68,57	8,57	—	$\delta_{\text{=CH}_2}$ 890, $\nu_{\text{C=O}}$ 1140, $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1595, 1638, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720
	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	77—78/4	1,4762	0,9796	69,91	9,21	—	70,13	9,09	—	$\delta_{\text{=CH}_2}$ 895, $\nu_{\text{C=O}}$ 1138, $\nu_{\text{сопр. C=C}}$ 1598, 1637, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720

ционной способности *п*-дихлорбензола происходит только изомеризация исходного сульфона.

### Экспериментальная часть

I и II получили по [10] (т. пл. 63 и 64°, соответственно). АН, МА и ММА сушили над  $\text{CaCl}_2$  и непосредственно перед опытом перегоняли. ГМФТА сушили над молекулярными ситами (4А) и перегоняли в вакууме над  $\text{CaH}_2$ . Перекристаллизацию продуктов алкилирования-изомеризации проводили из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

ИК спектры снимали на приборе ИКС-22, ПМР спектры—на «Вариан Т-60», внутренний стандарт—ТМС. Масс-спектрометрию проводили на приборе МХ-1303 с прямым вводом образцов при температурах на 10—15° ниже их температур плавления, и 40—45 эв. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50—60 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 100—260°, неподвижная фаза—апиезон L 10% на хромосорбе W).

*Алкилирование I и II непредельными соединениями.* Смесь 0,1 моля сульфона, 0,1—0,4 моля непредельного соединения, 0,1 г натрия (или 0,3 г трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ , или 0,3 г КОН), 0,1 г ингибитора полимеризации—неозона «Д», перемешивали при 78—100° 2—5 час. (табл. 1).

В случае применения тритона «Б» в качестве основного агента смесь 0,1 моля I, 0,2—0,4 моля АН, 2 мл тритона «Б», 0,1 г неозона «Д» перемешивали при 20° 5 час. После удаления непрореагировавшего исходного непредельного соединения перегонкой в вакууме выделяли продукты реакции (табл. 3,4).

*Алкилирование I галоидными алкилами.* Смесь 0,1 моля I, 0,1 моля галоидного алкила, 0,4 г ХТЭБА, 30 мл 50% раствора  $\text{NaOH}$  (и 10 мл ДМСО) перемешивали при 40° 5 час. Реакционную смесь экстрагировали хлороформом и после удаления растворителя и непрореагировавшего галоидного алкила перегонкой в вакууме выделяли продукты реакции.

### ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱԳՆՆՏՆԵՐՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ 2,5-ԴԻՀԻԴՐՈ-ՏԻՈՖԵՆ-1,1-ԴԻՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԿԱՍՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԴՈՐՅԱՆ,  
Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2,5-դիհիդրոտիոֆեն-1,1-դիօքսիդի և 3-մեթիլ-2,5-դիհիդրոտիոֆեն-1,1-դիօքսիդի ալկիլումը ալկիլոնիտրիլով, մեթիլակրիլատով և մեթիլմետրակրիլատով հիմնային ազնետների կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի պայմաններում առաջանում են պրոտոտրոպ ալիլային իզոմերման, ալկիլման-իզոմերման և ալկիլման-պոկման արգասիքներ:

3-Մեթիլ-2,5-դիհիդրոտիոֆեն-1,1-դիօքսիդի և ալկիլհալոգենիդների փոխարկումը երկֆազ կատալիտիկ սիստեմում բերում է իզոմերման և ալկիլման արգասիքների առաջացմանը:

ALKYLATION OF 2,5-DIHYDROTHIOPHENE-1,1-DIOXIDES  
CATALYZED WITH BASIC AGENTSE. M. ASSATRIAN, A. Ts. MALKHASSIAN, R. T. GRIGORIAN,  
A. P. ENGOYAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The alkylation of 2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxides and 3-methyl-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxides with acrylonitrile, methacrylate and methyl methacrylate in the presence of catalytic amounts of basic agents has been investigated.

It has been shown that in this case prototropic allylic isomerization-alkylation-isomerization, as well as alkylation-elimination products are formed. When 3-methyl-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide reacted with alkyl halides in a two-phase catalytic system, isomerization and alkylation-isomerization products were formed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 172 (1977).
2. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 604.
3. Англ. пат. № 1057664 (1967); РЖХ, 67, 19Н142П.
4. Пат. США № 3808264 (1974). РЖХ, 75, 60357П.
5. М. Prochazka, M. Palecek, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 31, 3744 (1966).
6. D. S. Welnberg, C. Stafford, M. W. Scoggins, Tetrah., 24, 5409 (1968).
7. C. S. Argyle K. G. Mason, M. A. Smith, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1976C, 2176.
8. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
9. G. L. Isele, A. Luttringhaus, Synthesis, 1971, 266.
10. H. Staudinger, Ber., 68, 455 (1935).