

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОСНОВНЫМИ АГЕНТАМИ
АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФАМИДОВ
И ТЕТРАМЕТИЛЕНСУЛЬФОНА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

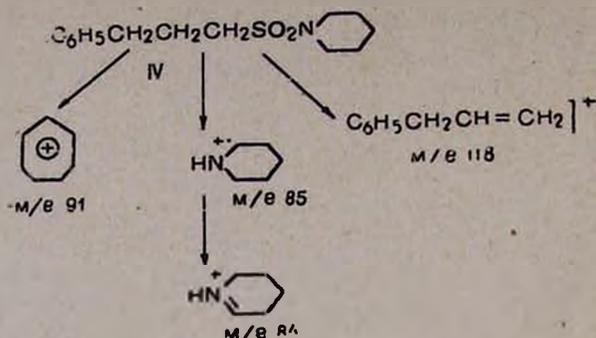
Поступило 27 XII 1978

Изучено катализируемое основными агентами α -С-алкилирование N-пентаметилен-метансульфамида, N,N-диэтил-*n*-толуолсульфамида стиролом, а также N-пентаметиленметансульфамида и тетраметиленсульфона *n*-дизопропенилбензолом. Показано, что в первом случае происходит образование моно- и диалкилированных продуктов реакции, в остальных—моноалкилированного продукта. Исследовано влияние основных агентов, растворителей, добавок краун-эфиров на выходы продуктов реакции.

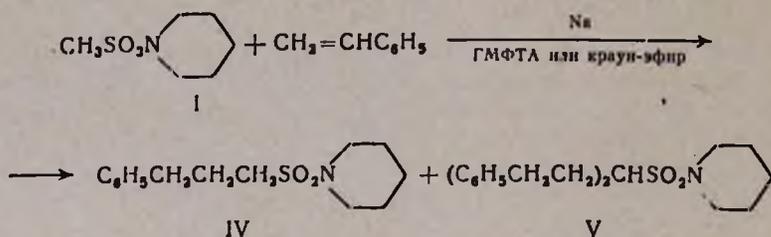
Табл. 1, библиографические ссылки 10.

В продолжение исследований по катализируемому основными агентами алкилированию сульфонов непредельными соединениями [1—3] на примере N-пентаметиленсульфамида (I) и N,N-диэтил-*n*-толуолсульфамида (II) изучено α -С-алкилирование N,N-дизамещенных сульфамидов стиролом, а также I и тетраметиленсульфона (III) *n*-дизопропенилбензолом (*n*-ДИБ).

Данные, приведенные в таблице, показывают, что катализируемое натрием алкилирование I стиролом без растворителя приводит к моноалкилированному продукту—N-пентаметилен-4-фенилпропансульфамиду (IV) с выходами 21 (при 80°) и 45% (при 120°), индивидуальность которого доказана методом ГЖХ, а строение—данными ПМР, ИК и масс-спектрологии. В масс-спектре наряду с пиком молекулярного иона с m/e 267, соответствующего молекулярному весу IV, присутствуют пики фрагментных ионов, схема образования которых представляется следующим образом:



Применение в этой реакции апротонного диполярного растворителя—гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) приводит к образованию продуктов как моно-, так и диалкилирования (N-пентаметилен-2-фенил-этил-4-фенилпропансульфамид, V), причем суммарный выход продуктов увеличивается более, чем в 3 раза, что согласуется с данными [4].

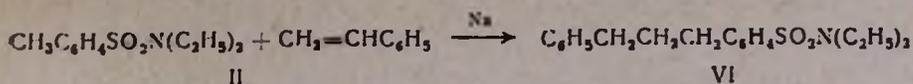


При проведении реакции в присутствии менее основного катализатора—трет.бутилата калия, выход моноалкилированного продукта составляет 17%, а в присутствии гидрида лития алкилирование не происходит.

Изучение влияния каталитических добавок краун-эфиров на выходы продуктов реакции показало, что в присутствии дибензо-18-крауна-6 суммарный выход продуктов реакции достигает 48%, а 18-крауна-6—66% [5]. Следует отметить, что в среде ГМФТА дибензо-18-краун-6 практически не оказывает влияния на выходы продуктов, что можно объяснить идентичным механизмом действия диполярных растворителей и краун-эфиров на изучаемый процесс (в обоих случаях происходит специфическая сольватация катиона, которая облегчает нуклеофильную атаку карбаниона на двойную связь).

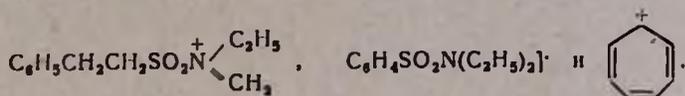
Выходы продуктов алкилирования резко повышаются при использовании 3-кратного мольного избытка стирола—при 80° суммарный выход составляет 71, а при 120°—78%.

Труднее протекает катализируемое натрием алкилирование II стиролом (при 80° реакции не происходит, а при 120° наблюдается частичная полимеризация стирола и выход N,N-диэтил-п-фенилпропилбензолсульфамида (VI) составляет лишь 21%).

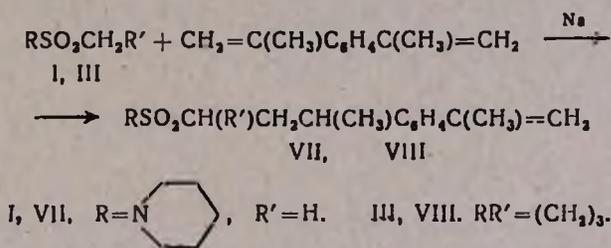


Низкий выход продукта реакции можно объяснить меньшей кислотностью С-Н связи в метильной группе II, из-за чего затруднено образование α -С-карбаниона.

В масс-спектре VI максимальным по массовому числу является ион с m/e 331, что соответствует молекулярному весу этого соединения. Кроме того, имеются достаточно интенсивные пики с m/e 316, 212 и 91, соответствующие фрагментам



Известно, что катализируемое натрием алкилирование вторичных аминов, иминов, *N,N*-диалкиламинов кислот *m* и *n*-дизпропенилбензолами приводит к интересным мономерам—функционально замещенным изпропенилбензолам [6—8]. В настоящей работе сделана попытка распространить эту реакцию на I и III. Из данных таблицы видно, что целевые продукты—*N*-пентаметилен-4-(4'-изпропенилфенил)бутансульфамид (VII) и 2-[2'-(4-изпропенилфенил)пропил]тетраметиленсульфон (VIII) получаются с выходами 41 и 23%, соответственно.



Экспериментальная часть

I и II получили по стандартной методике [9] взаимодействием соответствующих сульфохлоридов и вторичных аминов [(т. пл. соответственно 48° (CCl₄) и 59° (этиловый спирт—вода)], краун-эфиры—по [10].

ИК спектры снимали на приборе ИКС-22, ПМР спектры—«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. Индивидуальность полученных продуктов доказана при помощи ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 100—260°, неподвижная фаза апиезон L 10% на хромосорбе W).

Алкилирование I—III стиролом и *n*-ДИБ. Смесь 0,1 моля сульфона, 0,1—0,3 моля неопределенного соединения, 0,1 г натрия (или 0,3 г трет-

C₄H₉OK, или 0,1 г LiH), 0,1 г ингибитора полимеризации—неозона Д, в 10 мл растворителя перемешивали при 80—120° 5 час. (табл.). Переноской в вакууме выделили продукты реакции.

Таблица

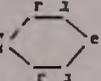
Катализируемое основными агентами алкилирование сульфонов непредельными соединениями (продолжительность взаимодействия 5 час.)

Сульфон	Непредельное соединение	Соотношение реагентов, моли	Температура взаимодействия, °С	Растворитель	Основной агент	Краун-эфир	Выход продуктов реакции, %				
							суммарный	моноалкильный	диалкильный		
I	Стирол	1:1	80	—	Na	—	21	21	—		
		1:1	120	—	Na	—	45	45	—		
		1:1	80	ГМФТА	Na	—	65	40	25		
		1:1	80	ГМФТА	<i>трет</i> -C ₆ H ₅ OK	—	17	17	—		
		1:1	80	ГМФТА	LiH	—	—	—	—		
		1:1	80	—	Na	Дибензо-18-краун-6	48	30	18		
		1:1	80	—	Na	18-Краун-6	66	40	26		
		1:1	80	ГМФТА	Na	Дибензо-18-краун-6	65	40	25		
		1:1	80	ГМФТА	<i>трет</i> -C ₆ H ₅ OK	Дибензо-18-краун-6	19	19	—		
		1:3	80	ГМФТА	Na	—	71	37	34		
		1:3	120	—	Na	—	78	60	18		
		II	Стирол	1:1	80	—	Na	—	—	—	—
				2:1*	120	—	Na	—	21	21	—
I	<i>n</i> -ДИБ	1:1	80	—	Na	—	12	12	—		
		1:1	80	ГМФТА	Na	—	41	41	—		
		1:1	80	ДМСО	Na	—	38	38	—		
III	<i>n</i> -ДИБ	1:1	80	—	Na	—	7	7	—		
		1:1	80	ГМФТА	Na	—	23	23	—		
		1:1	120	ГМФТА	KOH	—	13	13	—		

* В течение 2 час. стирол прикапывали к сульфамиду.

IV, т. кип. 197—198°/4 мм, т. пл. 108°. Найдено %: С 62,78; Н 7,71; N 5,51; S 12,06. C₁₄H₂₁NO₂S. Вычислено %: С 62,92; Н 7,86; N 5,24; S 11,99. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1169, 1347 (SO₂), 1506, 1613 (бен-

вольное кольцо). ПМР спектр, м. д.: C₆H₅CH₂^аCH₂^бCH₂^вSO₂N^г  сигналы при 1,55 (д, е), 2,15 (б), 2,7 (а, в), 3,15 (г), 7,15 (ароматические).

V, т. кип. 215—216°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 70,97; Н 7,59; N 3,74; S 8,85 C₂₃H₂₉NO₂S. Вычислено %: С 71,16; Н 7,82; N 3,77; S 8,63. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1170, 1342 (SO₂), 1505, 1612 (бензольное кольцо). ПМР спектр, м. д.: (C₆H₅^aCH₂^bCH₂^c)₂CHSO₂N^d , сигналы при 1,5 (д, е), 2,15 (б), 2,5 (в), 2,7 (а), 3,15 (г), 7,15 (ароматические).

VI, т. кип. 210°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 68,97; Н 7,39; N 4,24; S 9,85. C₁₉H₂₅NO₂S. Вычислено %: С 68,88; Н 7,55; N 4,23; S 9,67. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1162, 1344 (SO₂), 1507, 1614 (бензольное кольцо). ПМР спектр, м. д.: C₆H₅^aCH₂^bCH₂^cCH₂--SO₂N·(CH₂CH₂)₃, сигналы при 1,05 (CH₃), 1,9 (б), 2,5 (а, в), 3,1 (г), 7,1 (ароматические).

VII, т. кип. 191—192°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 67,29; Н 8,26; N 4,52; S 9,82. C₁₈H₂₇NO₂S. Вычислено %: С 67,29; Н 8,41; N 4,36; S 9,97. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1171, 1342 (SO₂), 1642, 3078 (\triangleright C=CH₂), 1513, 1606 (бензольное кольцо), δ , см⁻¹, 897 (=CH₂), 1370 (CH₃).

VIII, т. кип. 187—188°/2 мм, т. пл. 106°. Найдено %: С 69,21; Н 7,97; S 11,72. C₁₆H₂₇SO₂. Вычислено %: С 69,06; Н 7,91; S 11,51. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1132, 1318 (SO₂), 1643, 3080 (\triangleright C=CH₂), 1512, 1606 (бензольное кольцо), δ , см⁻¹, 896 (=CH₂), 1372 (CH₃).

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱԳԵՆՏՆԵՐՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ N,N-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ ՍՈՒԼՖԱՄԻՆԵՐԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԵՆՍՈՒԼՖՈՆԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԶԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հիմնային ազենտներով կատալիզվող N-պենտամեթիլենսուլֆամիդի, N,N-դիէթիլ-պ-տոլուոլսուլֆամիդի ալկիլումը ստիրոլով, ֆնչպես նաև N-պենտամեթիլենսուլֆամիդի և տետրամեթիլենսուլֆամիդի ալկիլումը պ-դիիզոպրոպենիլբենզոլով: Ցույց է տրված, որ առաջին դեպքում առաջանում են ռեակցիայի մոնո- և դիալկիլված արգասիքներ, իսկ մյուս դեպքերում՝ մոնոալկիլված արգասիքներ: Քննարկված է հիմնային ազենտների, լուծիչների, կրառն-եթերների հավելույթների ազդեցությունը ռեակցիայի արգասիքների ելքերի վրա:

BASE AGENT CATALYZED ALKYLATION OF N,N-DISUBSTITUTED SULPHAMIDES AND TETRAMETHYLENE SULPHONE WITH UNSATURATED COMPOUNDS

A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The base agent catalyzed α -C-alkylation of N-pentamethylene methane sulphamide, N,N-diethyl-*p*-toluene sulphamide with styrene, as well as of N-pentamethylene methane sulphamide and tetramethylene sulphone with *n*-disopropenylbenzene has been investigated.

It has been shown that mono and dialkylated reaction products are formed in the first case, while only monoalkylated ones have been detected in the other cases.

The effect of basic agent, solvent and crown-ether additions on the yield of the reaction products has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 177 (1977).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 14, 15 (1978).
3. Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 44 (1979).
4. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).
5. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 14, 460 (1978).
6. Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 551 (1975).
7. Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 318 (1976).
8. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 537 (1976).
9. M. E. Hultquist, J. Am. Chem. Soc., 73, 2558 (1951).
10. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).