

АЛКИЛИРОВАНИЕ 3,4-ДИМЕТИЛ-2,5-ДИГИДРОТИОФЕН-1,1-ДИОКСИДА АКРИЛОНИТРИЛОМ И ХЛОРИСТЫМ БЕНЗИЛОМ

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

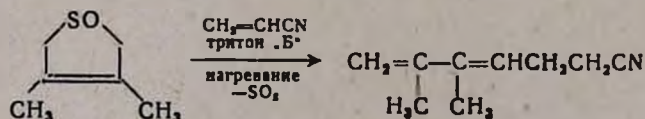
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 VI 1979

Осуществлено алкилирование 3,4-диметил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида акрилонитрилом в присутствии каталитических количеств тритона «Б» и хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе. Показано, что в первом случае образуется продукт алкилирования-отщепления, а во втором—алкилирования-изомеризации.

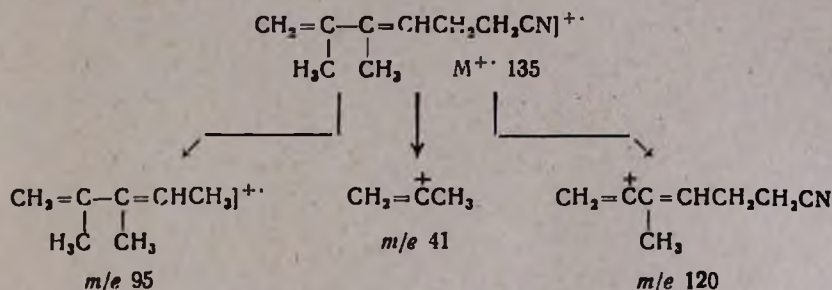
Табл. 1, библи. ссылок 4.

Ранее было установлено, что катализируемое основными агентами алкилирование 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида (I) и 3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида (II) акрилонитрилом, метилакрилатом и метилметакрилатом приводит к образованию продуктов прототропной аллильной изомеризации исходного сульфона, алкилирования-изомеризации, а также алкилирования с одновременным отщеплением двуокиси серы [1]. Можно было ожидать, что в случае 3,4-диметил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида (III) из-за наличия метильных групп в положениях 3 и 4 изомеризация будет несколько подавлена и выход продукта алкилирования-отщепления повысится. Однако оказалось, что в условиях [1] III в присутствии каталитических количеств натрия и едкого натра не алкилируется ни акрилонитрилом, ни стиролом. Алкилирование III удалось осуществить в присутствии каталитических количеств тритона «Б». Вакуумной перегонкой реакционной смеси выделен продукт алкилирования-отщепления—2,3-диметил-6-циано-1,3-гексадиен (IV) с чистотой 95% (ГЖХ) (табл.). Состав и строение последнего доказаны данными элементного анализа, ИК, ПМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии.



ИК-спектр, ν , см^{-1} : 895 (CH_2), 1380 (CH_3), 1610, 1645 ($\text{C}=\text{C}$ сопр.), 2270 ($\text{C}\equiv\text{N}$). В ПМР спектре две метильные группы проявляются при

1,80 и 1,88 м. д., причем их сигналы уширены за счет дальних спин-спин-овых взаимодействий с олефиновыми протонами. Поглощение 4 СН=протона наблюдается при 5,5 м. д. в виде уширенного триплета ($J \approx 7$ Гц), обусловленного взаимодействием с соседней 5-метиленовой группой, а *цис*- и *транс*-протоны концевой винильной группы (по отношению к СН₃) проявляются в виде двух широких сигналов при 4,87 и 4,97 м. д. Уширение всех сигналов олефиновых протонов также обусловлено дальними спин-спиновыми взаимодействиями. Резонансные поглощения протонов двух метиленовых групп наблюдаются в области 2,4—2,6 м. д. В масс-спектре IV наряду с пиком молекулярного нона (M^{++} 135) присутствуют фрагменты, образование которых можно представить следующей схемой:



Из таблицы видно, что максимальный выход целевого продукта (58%) достигается при увеличении количества катализатора в 3 раза (6 мл на 0,1 моля сульфолена).

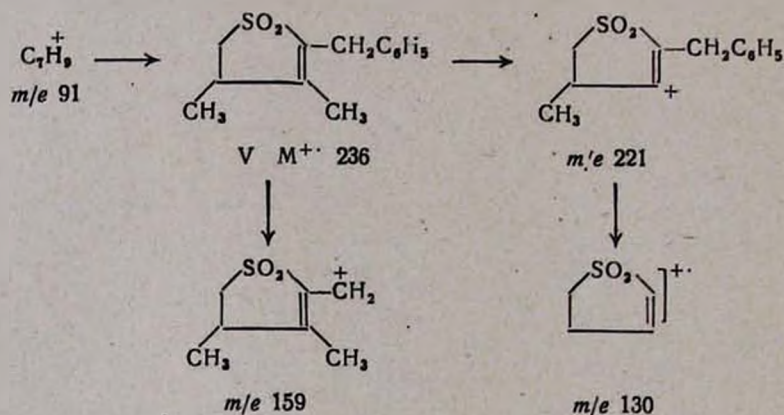
Таблица

Алкилирование 3,4-диметил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида (III)
акрилонитрилом и хлористым бензилом

Алкилирующий агент	Соотношение реагентов, моли	Растворитель	Тем-ра взаимодействия, °С	Продолжительность взаимодействия, час	Выход продуктов, реакции, %		
					IV	V	VI
Акрилонитрил	1:1	—	78	2	16		
	1:3	—	78	2	33		
	1:3	бензол	25	2	21		
	1:3	бензол	78	2	37		
	1:3	ДМСО	25	2	27		
	1:3	ДМСО	78	2	45		
	1:3*	ДМСО	78	2	58		
	1:3	—	78	5	45		
Хлористый бензил	1:1	—	60	2		11	67
	1:1	—	60	5		20	69
	1:1	бензол	60	5		26	59
	1:2	—	60	5		30	63

* Количество катализатора увеличено в 3 раза.

Исследовано также алкилирование III хлористым бензилом в двух-фазной каталитической системе [2]. Найдено, что взаимодействие III с эквимольным количеством хлористого бензила в присутствии избытка 50% водного раствора едкого натра и 2 мол. % хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА) при 60° и 2-часовом нагревании приводит к продукту алкилирования-изомеризации—2-бензил-3,4-диметил-4,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксиду (V) с выходом 11%. Строение последнего также установлено на основании ИК, ПМР спектроскопии и масс-спектрометрии. ИК спектр V, ν , см^{-1} : 1380 (CH_3), 1150, 1300 (SO_2), 1660 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ПМР V, δ , м. д.: 7,2 с (C_6H_5), 3,6 с ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$), 1,7 с ($\text{C}=\text{CCH}_3$), 1,2 д ($-\text{CCH}_3$), 2,6—3,6 м ($-\text{CH}_2\text{CH}-$). Последние два резонансных поглощения указывают на изомеризацию двойной связи в исходном сульфоне в α -положение (в противном случае в спектре ПМР следовало ожидать два синглетных сигнала от метильных групп при двойной связи в области 1,7—1,8 м. д., а мультиплет, соответствующий протонам группы $-\text{CH}_2\text{CH}-$, вообще не должен был бы наблюдаться). В масс-спектре V максимальным по массовому числу является пик, соответствующий молекулярному весу этого соединения (M^+ 236). Дальнейший распад молекулярного иона, доказывающий приписанную ему структуру, происходит по следующей схеме:



Наряду с V имеет место образование дибензилового эфира (VI) с выходом 67% [3]. Изменением условий реакции удалось повысить выход V до 30% (табл.).

Экспериментальная часть

III получили по [4] (т. пл. 128—129°). Акрилонитрил сушили над CaCl_2 и непосредственно перед опытом перегоняли, ДМСО—под молекулярными ситами (4А) и перегоняли в вакууме над CaH_2 .

ИК спектры снимали на приборе ИКС-22, ПМР спектры—на «Varian T-60», внутренний стандарт—ТМС. Масс-спектры снимали на приборе МХ-1303 с прямым вводом образцов при 50 (IV) и 95° (V). ГЖХ

проводили на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50—60 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 200°, неподвижная фаза—апиэзон L 10% на хромосорбе W).

Алкилирование III акрилонитрилом. К смеси 0,1 моля III, 0,1—0,3 моля акрилонитрила, 0,1 г ингибитора полимеризации—неозона «Д», при перемешивании при 25—78° медленно прикапывали 2—6 мл тритона «Б» 2—5 час. (табл.) После удаления непрореагировавшего акрилонитрила перегонкой в вакууме выделили IV с т. кип. 71°/2 мм, n_D^{20} 1,4758. Найдено %: С 80,32; Н 9,27; N 10,87. Вычислено %: С 80,00; Н 9,63; N 10,37.

Алкилирование III хлористым бензилом. Смесь 0,1 моля III, 0,1—0,2 моля хлористого бензила, 0,37 г (2 мол. %) ХТЭБА, 30 мл 50% раствора NaOH (и 10 мл бензола) перемешивали при 60° 2—5 час. (табл.). Реакционную смесь экстрагировали хлороформом и после удаления растворителей и непрореагировавшего хлористого бензила перегонкой в вакууме выделили V с т. кип. 181°/2 мм, т. пл. 59—60° (из спирта). Найдено %: С 65,61; Н 6,93; S 13,11. Вычислено %: С 66,10; Н 6,77; S 13,55.

3,4-ԴԻՄԵԹԻԼ-2,5-ԴԻՀԻԴՐՈՏԻՈՅԵՆ-1,1-ԴԻՕՔՍԻԴԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼՈՎ ԵՎ ԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՈՎ

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ,
Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿԻԱՆ Ե Վ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Իրականացվել է 3,4-դիմեթիլ-2,5-դիհիդրոտիոֆեն-1,1-դիօքսիդի ալկիլումը ալկիլոնիտրիլով տրիտոն «Բ»-ը կատալիտիկ քանակությամբ առկայությամբ և բենզիլքլորիդով երկֆազ կատալիտիկ սխեմայով: Ցույց է տրված, որ առաջին դեպքում ստացվում են ալկիլման-պոկման, իսկ երկրորդ դեպքում՝ ալկիլման-իզոմերման արգասիքներ:

ALKYLATION OF 3,4-DIMETHYL-2,5-DIHYDROTHIOPHENE-1,1-DIOXIDE WITH ACRYLONITRILE AND BENZYL CHLORIDE

A. TS. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN, R. T. GRIGORIAN,
A. P. ENGOYAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

Alkylation of 3,4-dimethyl-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide has been carried out with acrylonitrile in the presence of catalytic amounts of triton „B“, as well as with benzyl chloride in a two-phase catalytic system. It has been shown that the distillation of the reaction mixture resulted in the formation of alkylation-elimination products in the first case, while alkylation-isomerization products were formed in the second case.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, А. П. Енгоян, С. М. Миракян, Р. Т. Григорян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 44 (1979).
2. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
3. G. L. Isele, A. Luttringhaus, Synthesis, 1971, 266.
4. H. Staudinger, Ber., 68, 455 (1935).