

АЛКИЛИРОВАНИЕ N,N-ДИЭТИЛАМИДОВ КИСЛОТ

Г. Г. СУКИАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 7 IV 1976

Изучено α -С-алкилирование N,N-диэтиламидов пропионовой (I), масляной (II), изомасляной (III) и фенилуксусной (IV) кислот стиролом в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что наряду с алкилированными продуктами в случае I—III образуются продукты теломеризации. Методом конкурирующих реакций изучена реакционная способность I—IV.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

В развитие работ по алкилированию N,N-диалкиламидами кислот и лактамов непредельными соединениями [1—4] изучено взаимодействие I—IV со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия (табл. 1).

Таблица 1
Взаимодействие I—IV со стиролом в присутствии натрия при 80°

Исход- ный амид	Соотноше- ние амида и стирола, моли	Количество раствори- теля, мл	Продолжи- тельность реакции, час	Суммарный выход продуктов, %	Моноал- килиро- ванный	Диалкилиро- ванный (соотношение изомеров по ГЖХ)
I	1:1	20	1	31	24	7 (1:1,3)
	1:3	20	1	79	55	24 (1:2)
	1:3*	—	0,2	58	38	20 (3:1)
	1:6	20	1	97	50	47 (1:14)
II	1:1	20	1	40	22	18 (1:3)
	1:3	20	1	50	24	26 (1:4)
	1:6	20	1	89	50	39 (1:5)
III	1:1	20	5	11	9	2
	1:6	20	5	90	20	70
	1:6	40	5	97	48	49
IV	1:1	20	8	40	40	—
	1:3	20	8	66	66	—
	1:1	20**	2	90	90	—

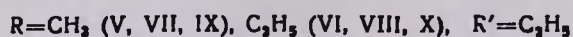
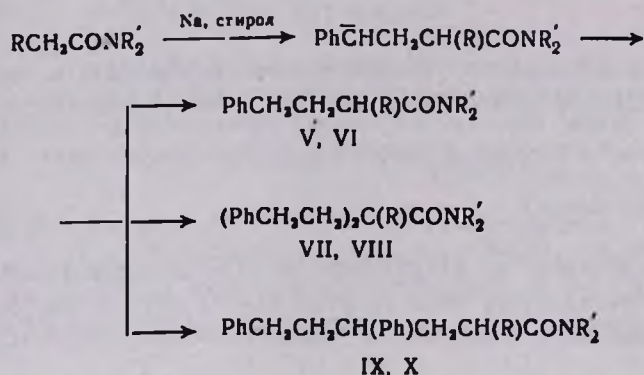
* Наблюдали саморазогревание реакционной среды до 80°.

** Смесь 10 мл бензола—10 мл ГМФТА.

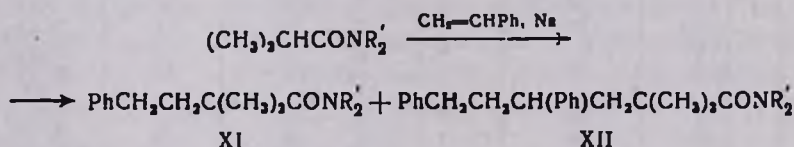
Показано, что взаимодействие I со стиролом приводит к моно- и диалкилированным продуктам. В условиях реакции стирол частично по-

лимеризуется, поэтому при мольном соотношении амида и стирола 1:1 суммарный выход продуктов реакции составляет лишь 31%. Как видно из данных табл. 1, максимальный выход продуктов получается в бензоле и при применении 6-кратного избытка стирола.

По данным ГЖХ, продукт моноалкилирования представляет собой индивидуальное вещество, а продукт диалкилирования — смесь двух изомеров. Аналогичная картина наблюдается и при алкилировании II. Можно было предположить, что продукты моноалкилирования одновременно подвергаются как дальнейшему α -алкилированию с образованием продуктов ди- α -алкилирования, так и γ -алкилированию с образованием продуктов теломеризации.



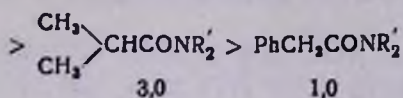
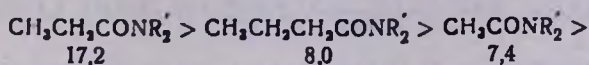
Для проверки этого предположения изучено алкилирование III стиролом, в случае которого ди- α -алкилирование исключено. Показано, что, помимо моноалкилированного продукта, получается также продукт теломеризации — N,N-диэтиламид 2,2-диметил-4,6-дифенилкапроновой кислоты, который по ГЖХ является индивидуальным веществом.



Следует отметить, что, по данным ГЖХ, смесью двух изомеров является также продукт триалкилирования N,N-диэтилацетамида (XIII) стиролом [1].

Алкилирование IV стиролом протекает медленно и приводит к моноалкилированному продукту (XIV). Как и следовало ожидать, добавка полярного растворителя — гексаметилфосфортриамида (ГМФТА), значительно ускоряет реакцию [4].

Методом конкурирующих реакций изучена сравнительная реакционная способность I—IV и XIII в катализируемой натрием реакции со стиролом. Выведен следующий ряд уменьшения легкости алкилирования:



Экспериментальная часть

Алкилирование I—IV стиолом. Смесь 6,45—9,55 г (0,05 моля) амида, 5,2—31,2 г (0,05—0,3 моля) стиола, 20—40 мл бензола, 0,05 г натрия, 0,05 г неозона «Д» перемешивали 2—8 час. при 78° Перегонкой выделены продукты реакции (табл. 2).

Таблица 2

Алкилированные N,N-диэтиламиды кислот

Алкилированный амид	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %	
				вычислено	найденно
V	146—148/3	0,9168	1,4560	6,01	6,09
Смесь VII и IX	217—219/3	—	—	4,15	4,06
VI	148—150/2	0,9838	1,5195	5,67	5,08
Смесь VIII и X	212—214/2	—	—	3,99	3,85
XI	150—152/3	0,9640	1,5595	5,66	5,60
XII	220—222/3	—	1,5797	3,99	3,91
XIV	192—194/2	0,8133	1,4250	4,75	4,74

Определение сравнительной реакционной способности амидов. Смесь 1,9 г (0,01 моля) IV, 0,01 моля одного из I—III или XIII, 0,104 г (0,001 моля) стиола, 0,002 г натрия, 4 мл бензола и 0,005 г неозона «Д» перемешивали при 78° до полной конверсии стиола. Ход реакции контролировали ГЖХ по образованию продуктов реакции.

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий. скорость 40—50 мл/мин, неподвижная фаза ПДЭГС 10% на хроматоне Н, размер колонки 2000×3 мм, температура 180—280°).

ԹԹՈՒՆԵՐԻ N,N-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄԸ

Գ. Գ. ՍՈՒԹԻԱՍՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոպիոնաթթվի, կարագաթթվի, իզոկարագաթթվի և ֆենիլքացախաթթվի N,N-դիէթիլամիդների α-С-ալկիլացումը ստիրոլով նատրիումի կատալիտիկ քանակությւնների առկայությամբ: Ցույց է տրված, որ առաջին երեք դեպքերում ստացվում են նաև տեղումերման արգասիքների Մրցակցող ռեակցիաների մեթոդով ուսումնասիրված է ամիդների ռեակցիոնունակությւնը:

THE ALKYLATION OF N,N-DIETHYL ACID AMIDES

G. G. SUKIASSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

α -C-Alkylation of N,N-diethylamides of propionic (I), butyric (II), isobutyric (III) and phenylacetic (IV) acids with styrene in the presence of catalytic amounts of sodium has been investigated. It was shown that in case of amides I—III telomerization products are formed together with alkylated products. The reactivity of amides I—IV has been studied by a method of competing reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
2. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 815 (1975).
3. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 534 (1976).
4. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).