

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АМИНОВ СТИРОЛОМ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, С. М. МИРАКЯН
 и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

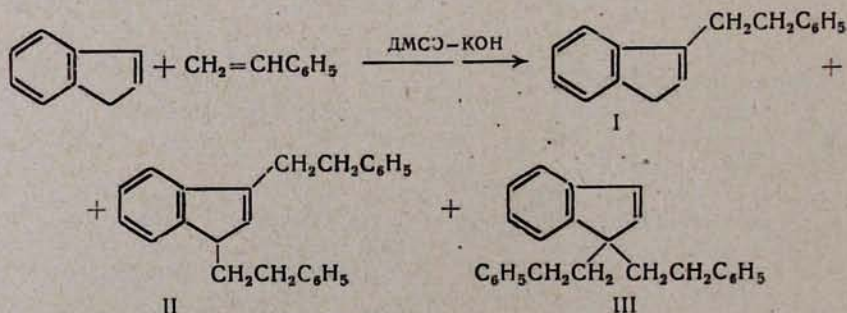
Поступило 4 I 1980

Осуществлено алкилирование индена, флуорена, анилина, *п*-толуидина, 2-нафтил-амина и индола стиролом в присутствии избытка едкого кали в среде диметилсульфоксида. Установлено, что в случае индена получают продукты моно- и диалкилирования, в остальных случаях—исключительно моноалкилирования, при этом выходы продуктов реакции ароматических углеводородов выше, чем аминов.

Табл. 1, библиографических ссылок—10.

В продолжение исследований [1—3] по алкилированию ароматических углеводородов и аминов электронодефицитными непредельными соединениями в настоящей работе изучено влияние системы диметилсульфоксид (ДМСО)—едкого кали (суперосновная среда [4]) на выходы продуктов реакций. Известно, что алкилирование индена (pK_a 18,5 [5]) стиролом происходит только в диполярных растворителях, причем как в присутствии каталитических количеств натрия, так и в двухфазной каталитической системе суммарный выход моно- и диалкилированных продуктов не превышает 40% [1, 2].

Как видно из данных таблицы, в результате алкилирования индена стиролом в присутствии избытка порошкообразного едкого кали (5 г на 0,05 моля индена) в среде ДМСО получают моно- и диалкилированные продукты с суммарным выходом 35%. Аналогично [1] доказано, что моноалкилированный продукт представляет собой 3-(2'-фенилэтил)инден (I), а диалкилированный—смесь 1,3-ди(2'-фенилэтил)индена (II) и 1,1-ди(2'-фенилэтил)индена (III) в мольном соотношении 1,5:1.



Таблица

Алкилирование ароматических углеводородов и аминов стиролом
в суперосновной среде

Соединение	RH+стирол, моли	Основание, г	Температура реакции, °С	Продолжи- тельность реакции, час	Выход продуктов алкилирования, %		
					суммар- ный	моноал- килиро- ванный	диалки- лирован- ный
Инден	0,1 + 0,1 ^а	Na, 0,1	85	5	37	37	—
	0,1 + 0,1 ^б	NaOH—H ₂ O	85	5	40	26	14
	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	1	56	13	43
	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	91	20	71
	0,1 + 0,1 ^в	KOH, 5	120	3	84	21	63
	0,1 + 0,1	KOH, 2	120	3	72	20	52
	0,1 + 0,1	KOH, 1	120	3	63	20	43
	0,1 + 0,05	KOH, 5	120	3	89	22	67
	0,1 + 0,025	KOH, 5	120	3	69	25	44
	0,1 + 0,1 ^г	KOH, 5	120	3	72	16	56
	0,1 + 0,1 ^д	KOH, 5	120	3	78	15	63
	0,1 + 0,1 ^в	NaOH, 5	120	3	83	25	58
	0,1 + 0,1	LiOH, 5	120	3	—	—	—
I	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	41	41	—
Флуорен	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	73	73	—
IV	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	37	37	—
Анилин	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	55	55	—
	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	10	55	55	—
p-Толуидин	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	53	53	—
2-Нафтиламин	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	46	46	—
Дибутиламин	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	32	32	—
	0,1 + 0,1	KOH, 5	85	3	20	20	—
Пиперидин	0,1 + 0,1	KOH, 5	85	3	39	39	—
Индол	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	29	29	—

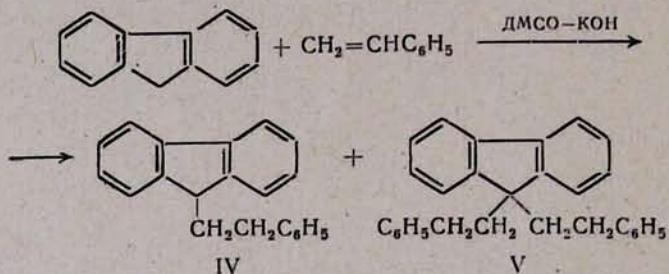
а) данные [1]; б) данные [3]; в) опыт с гранулированным основанием;
г) объем растворителя увеличен в 2 раза; д) опыт в ГМФА.

Установлено, что при повышении температуры реакции до 120° суммарный выход продуктов резко возрастает (91%). Из этого следует, что при предложенном способе алкилирования индена целевые продукты получают с более высокими выходами, чем в [1]. При использовании гранулированного едкого кали выход I несколько снижается (84%). Показано, что суммарный выход продуктов алкилирования существенно зависит от количества взятого едкого кали: при уменьшении последнего

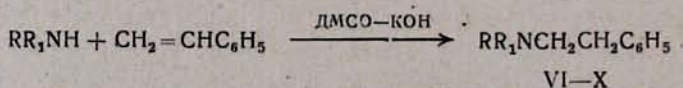
суммарный выход I—III снижается, причем это происходит исключительно за счет продуктов диалкилирования, что согласуется с данными [6].

Попытка повысить выход I увеличением мольного соотношения инден:стирол не привела к положительному результату—при этом существенно уменьшился суммарный выход I—III. Снижение концентрации реагентов и замены ДМСО гексаметилфосфортриамидом (ГМФТА) и едкого кали едким натром (в случае гидроксида лития алкилирования вовсе не происходит) приводит к уменьшению выходов продуктов реакции. Отдельным опытом показано, что в аналогичных условиях I алкилируется стиролом с образованием смеси II и III с суммарным выходом 41%. Доказано, что в условиях реакции I не подвергается обратному распаду с образованием исходных реагентов, как это было показано в [7].

При переходе к флуорену (pK_a 22,9 [5]) оказалось, что в результате взаимодействия со стиролом с выходом 73% получается исключительно моноалкилированный продукт—9-(2'-фенилэтил)флуорен (IV), образующий со стиролом 9,9-ди(2'-фенилэтил)флуорен (V, 37%).



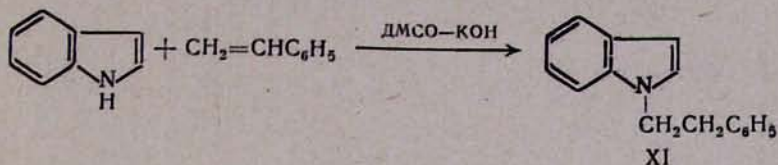
На примерах анилина (pK_a 27 [5]), *n*-толуидина и 2-нафтиламина изучено поведение ароматических аминов в реакции N-алкилирования стиролом в суперосновной среде. При этом установлено, что во всех случаях происходит образование моноалкилированных продуктов, выходы которых несколько ниже, чем в случае применения каталитических количеств натрия в диполярных растворителях [2, 8]. Этот факт можно объяснить меньшей кислотностью изученных ароматических аминов по сравнению с изученными ароматическими углеводородами и необходимостью использования более основных катализаторов. В соответствии с этим низкие выходы продуктов реакции наблюдаются также при алкилировании вторичных алифатических аминов стиролом в суперосновной среде. Так, в случае дибутиламина, кислотность которого меньше, чем ароматических аминов, в аналогичных условиях выход моноалкилированного продукта составляет 32% (табл.).



VI. $R=\text{C}_6\text{H}_5$, $R_1=\text{H}$; VII. $R=n\text{-C}_6\text{H}_5$, $R_1=\text{H}$; VIII. $R=1\text{-нафтил}$, $R_1=\text{H}$;

IX. $\text{RR}_1=(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$; X. $\text{RR}_1=(\text{CH}_2)_5$.

Исходя из вышесказанного о возможностях алкилирования органических соединений в суперосновных средах, нами впервые осуществлено N-алкилирование индола стиролом. Найдено, что в результате получается N-(2'-фенилэтил)индол (XI) с выходом 29%.



Структура XI доказана данными ПМР спектроскопии и элементного анализа.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что алкилирование органических СН- и NH-кислот в суперосновной среде целесообразно проводить для соединений со значением $pK_a < 25$.

Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля RH, 0,025—0,1 моля стирола, 1—5 г основного агента в 20 мл ДМСО перемешивали при 85—120° 1—10 час. (табл.). После завершения реакции реакционную смесь экстрагировали эфиром, сушили над сульфатом магния и после отгонки растворителя продукты реакции перегнали в вакууме.

Строение соединений I—X доказано аналогично [1—3, 8—10]. XI, т. кип. 154—155°/2 мм, n_D^{20} 1,6102, d_4^{20} 1,0996. Найдено %: С 86,32; Н 6,91; N 6,00. Вычислено %: С 86,88; Н 6,78; N 6,34. ПМР спектр, м. д.; триплеты при 2,78 (протоны а, $J=7$ Гц) и 3,95 (б, $J=7$ Гц), дублеты при 6,44 (г, $J=1,5$ Гц) и 6,65 (в, $J=1,5$ Гц), мультиплет при 7,2 (ароматические протоны).

Идентификацию продуктов реакции проводили методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/мин, размеры колонок 2000 × 30 мм, неподвижная фаза алиезон L 10% на хромосорбе W).

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԵԱԶՐԱՍԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ ԳԵՐՉԻՄԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա. Յ. ՄԱԿԱՍՅԱՆ, Ժ. Ի. ԶԱԵՉՈՒՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Իրականացվել է ինդենի, ֆլուորենի, անիլինի, պ-տոլուեիդինի, 2-նաֆտիլամինի և ինդոլի ալկիլումը ստիրոլով կծու կալիումի ավելցուկի առկայությամբ դիմեթիլսուլֆոքսիդի միջավայրում (գերհիմնային միջավայր): Ցույց է տրվել, որ ինդենի դեպքում ստացվում են մոնո- և դիալկիլման արգասիքներ, իսկ մնացած դեպքերում—միայն մոնոալկիլման արգասիքներ, ընդ որում արոմատիկ ածխաջրածիներին դեպքում արգասիքների հիջերը ամինների համեմատությամբ ավելի բարձր են:

ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS AND AMINES WITH STYRENE IN SUPERBASIC MEDIUM

A. Ts. MALKHASSIAN, Zh. L. JANJULIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

Alkylation of indene, fluorene, aniline, *p*-toluidine, 2-naphtylamine, and indole with styrene in the presence of an excess of potassium hydroxide in a dimethyl sulfoxide medium (superbasic medium) has been carried out.

It has been found that mono- and dialkylation products are obtained in the case of indene, while exclusively monoalkylation takes place in the remaining cases, the yields of the reaction products of aromatic hydrocarbons being higher than those of amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Маркарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 680 (1977).
2. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 31, 870 (1978).
3. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 33, 152 (1980).
4. Б. А. Трофимов, Тезисы докладов VI Всесоюз. научн. конфер. по химии ацетилена и его производных, Баку, 1979, стр. 3.
5. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. «Мир», 1967, стр. 28.
6. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).
7. Э. А. Григорян, Р. Х. Апоян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 68 (1975).
8. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Р. А. Петросян, К. А. Ордуханян, Э. И. Багдасарян, Арм. хим. ж., 32, 276 (1979).
9. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., 27, 229 (1974).
10. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 999 (1972).