

АЛКИЛИРОВАНИЕ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ
 В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
 АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

VII. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

С. Л. ПАРАВЯН, Г. О. ТОРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Установлено, что при алкилировании ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей образуется смесь продуктов моно- и диалкилирования с высоким общим выходом. Положительное влияние на алкилирование имеют увеличение объема алкильной группы в аммониевой соли и повышение температуры реакции.

Табл. 4, библиограф. ссылок 5.

Ранее было показано, что в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС) ацетоуксусный эфир (АУЭ) алкилируется 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ) в водно-щелочной среде с образованием продуктов моно- и диалкилирования [1, 2]. В дальнейшем в литературе появилось много сообщений, посвященных алкилированию С-Н кислот с $pK_a \leq 22$ в так называемой «двухфазной системе» [3].

Настоящее сообщение посвящено дальнейшим исследованиям по алкилированию АУЭ ДХБ. На примере алкилирования фенола нами было показано, что с увеличением объема алкильной группы в аммониевой соли повышается выход продуктов алкилирования [4]. Из табл. 1 видно, что аналогичная закономерность наблюдается и в случае алкилирования АУЭ.

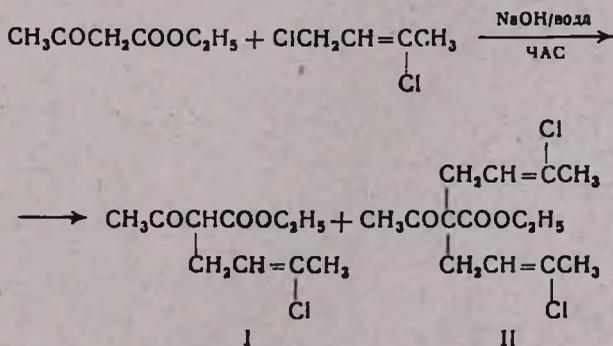


Таблица 1

Алкилирование АУЭ 1,2-эквивальным количеством ДХБ под действием водного раствора едкого натра на кипящей водяной бане в течение 30 мин.

Катализатор (ЧАС)	Концентрация щелочи, %	Выход продук- тов, %		Отношение моноалки- лирования к диалки- лированию
		моно-	ди-	
Хлористый диметилдибензиламмоний Катамин АБ $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_{18} \end{matrix}\text{Cl}^-$	1	19	1	20,0
		42	10	5,2
		40	23	2,7
Хлористый тринтилбензиламмоний Хлористый диэтиламилбензиламмоний Хлористый диэтилноилбензиламмоний Катамин АБ Хлористый диэтилбензилдцетиламмоний Хлористый диметилдибензиламмоний	10	28	14	3,0
		40	21	2,9
		39	21	2,9
		32	27	2,2
		66	10	7,6
		35	42	1,8
56	18	4,1		

Повышение температуры реакции (табл. 2) незначительно увеличивает процент алкилирования, но меняет соотношения моно- и диалкилированного продуктов.

Таблица 2

Влияние температуры на алкилирование АУЭ 1,2-эквивальным количеством ДХБ в присутствии катамина под действием 10 н раствора едкого натра в течение 30 мин

Темпера- тура смеси, °С	Выход продуктов, %		Отношение моноалки- лирования к диалки- лированию
	моно-	ди-	
30	11	35	1,3
60	48	18	3,7
90	66	10	7,6

По принятому в литературе механизму алкилирования [3] применение органических растворителей должно способствовать повышению выхода продуктов. Однако данные табл. 3 противоречат этому выводу.

Результаты табл. 4 показывают, что скорость реакции образования диалкилированного продукта выше скорости реакции образования моноалкилированного и что основная часть АУЭ алкилируется в течение первых 10 мин.

Таблица 3

Алкилирование АУЭ 1,2-эквивалентным количеством ДХБ с добавлением 20 мл органического растворителя в присутствии катамина, под действием 10 н раствора едкого натра на кипящей водяной бане в течение 30 мин.

Органический растворитель	Выход продуктов, %		Отношение моноалкилирования к диалкилированию
	моно-	ди-	
—	66	10	7,6
Бензол	13	22	1,6
Хлороформ	39	21	2,9
Этанол*	26	27	2,0
Этанол**	40	28	2,4

* Гомогенная среда.

** Опыт проведен в отсутствие воды.

Таблица 4

Алкилирование АУЭ двойным мольным количеством ДХБ в присутствии катамина под действием 10 н раствора едкого натра на кипящей водяной бане.

Продолжительность, мин		Выход продуктов, %		Отношение моноалкилирования к диалкилированию
прикапывания щелочи	реакции	моно-	ди-	
8	10	1	66	1,02
13	20	3	73	1,04
20	30	9	75	1,12

Экспериментальная часть

Опыты проводились при мольном соотношении АУЭ, ДХБ, щелочи и ЧАС 1 : 1,2 : 2 : 0,1 (если в таблицах не указаны иные). Смесь АУЭ, ДХБ и ЧАС (и органический растворитель в опытах табл. 3) интенсивно перемешивали в колбе на кипящей водяной бане, водный раствор щелочи прикапывали в течение 20 мин. (по возможности равномерно). Нагревание продолжали еще 10 мин., реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Моноалкилированный продукт: 3-хлорбутен-2-илацетоуксусный эфир, т. кип. 105—111°/2 мм, n_D^{20} 1,4673, d_4^{20} 1,0962 [1]. Диалкилированный продукт: ди(3-хлорбутен-2-ил)ацетоуксусный эфир, т. кип. 141—152°/1 мм, n_D^{20} 1,4882, d_4^{20} 1,1267 [5].

ԱԼԿԻԼՈՒՄ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

VII. ԱՑԵՏՈՔԱՑԱՆԱԹՔՎԱԿԱՆ ՆԹԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ, Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ շորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ չրահիմնային միջավայրում ացետոքացախաթթվական եթերի 1,3-դիքլոր-2-բուտենով ալկիլման ժամանակ գոմարային մեծ ելքով ստացվում են մոնո- և դիալկիլման արգասիքներ: Հաստատված է, որ ռեակցիայի ելքի վրա դրականորեն են ազդում ջերմաստիճանի բարձրացումը և շորրորդային ամոնիումային աղում ալկիլ խմբի մեծացումը:

AQUEOUS-PHASE ALKYLATION IN THE PRESENCE
OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS

VII. ALKYLATION OF ETHYL ACETOACETATE

S. L. PARAVIAN, G. O. TOROSSIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the aqueous-phase alkylation of ethyl acetoacetate with 1,3-dichloro-2-butene in the presence of quaternary ammonium salts leads to the formation of mono- and dialkylation in high overall yields. It has been established that the reaction yields are increased at higher temperatures and by the presence of heavier alkyl groups in the quaternary ammonium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Т. Бабаян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
3. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174, (1977).
4. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
5. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).