

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ
 X. ТЕРМИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТАМИДА

Г. О. ТОРОСЯН, Н. К. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 V 1980

Осуществлено алкилирование ацетамида солями аммония, содержащими от одной до четырех 3-хлор-2-бутенильных групп, и лейкотропом. В последнем случае установлено образование трибензиламина.

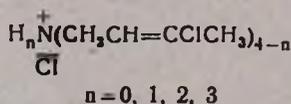
Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Ранее было показано, что N-монопозамещенные амиды карбоновых кислот в водно-щелочной среде в присутствии четвертичной аммониевой соли алкилируются 1,3-дихлор-2-бутеном с образованием N,N-дизамещенных амидов [1, 2]. Попытки алкилировать ацетамид в этих условиях не увенчались успехом. Имел место щелочной гидролиз.

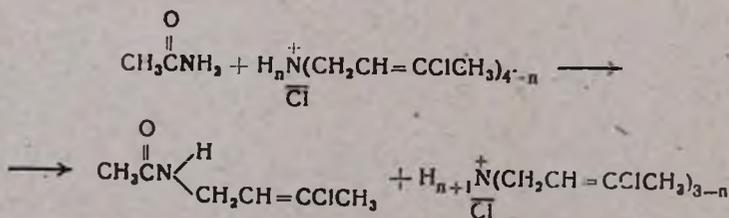
Настоящее сообщение посвящено изучению возможности алкилирования ацетамида аммониевыми солями.

Алкилирующая способность четвертичных аммониевых солей (ЧАС) известна давно. Бензилирующая способность хлористого диметилфенилбензиламмония (лейкотроп) была открыта Пюрай-Кошицем [3]. Ярво выраженной алкилирующей способностью обладают и ЧАС, содержащие 3-хлор-2-бутенильную группу [4].

В качестве алкилирующих аммониевых солей нами были изучены соли общей формулы

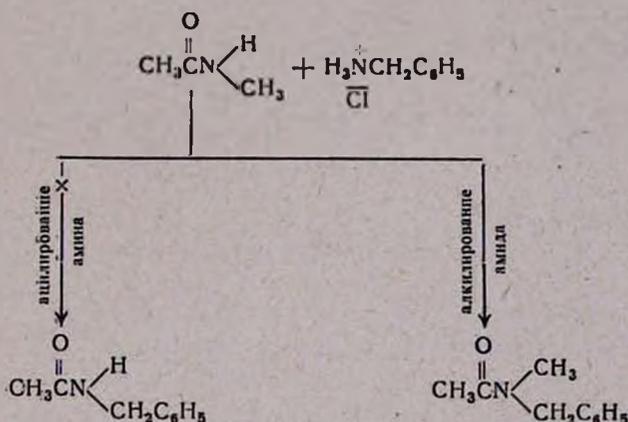


Показано, что во всех случаях в результате нагревания амида с эквивалентным количеством аммониевой соли получается N-3-хлор-2-бутенилацетамид.

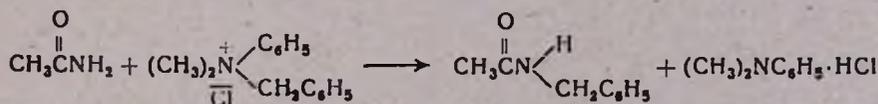


При $n=0$ выход амида 62%. При $n=1,2$ имело место алкилирование с невысоким выходом—15—20%, что, по-видимому, связано с наличием побочной реакции отщепления хлоропрена [5]. При $n=3$ выход желаемого амида 85%. Реакция гидрохлоридов первичных аминов с амидами в литературе известна как именная реакция Гейлета-Илиона [6], рассматриваемая как ацилирование аминов амидами карбоновых кислот. Наши исследования показали, что при $n=0,1,2$ имеет место алкилирование амида аммониевой солью. Надо полагать, что то же самое имеет место и при $n=3$.

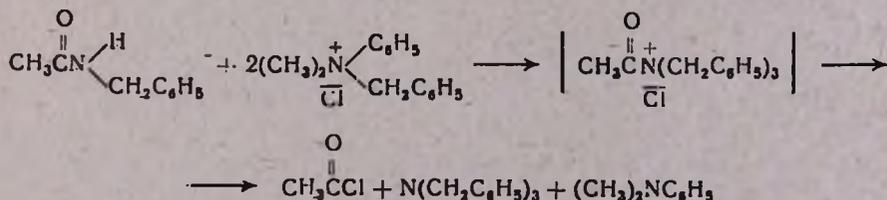
Для выяснения вопроса, справедливо ли наше представление и в случае гидрохлоридов первичных аминов, мы подвергли нагреванию смесь N-метилацетамида с гидрохлоридом бензиламина. В результате реакции был получен N-метил-N-бензилацетамид с 30% выходом, что свидетельствует об алкилировании исходного амида. Низкий выход продукта, по-видимому, связан с меньшей протонной подвижностью водородного атома у азота по сравнению с ацетамидом.



В качестве бензилирующего агента использован и лейкотроп. Продолжительным нагреванием ацетамида с эквимолярным количеством лейкотропа при 120—150° был получен N-бензилацетамид с выходом до 55%, в зависимости от температуры и продолжительности реакции.



Были получены также диметиланилин и хлористый бензил—продукты термического расщепления лейкотропа, а также трибензиламин и хлористый ацетил, образование которых можно представить по схеме



С целью нахождения оптимальных параметров реакции изучено влияние на нее температуры и продолжительности нагревания (табл.). Чистота полученных соединений проверена по ГЖХ.

Таблица

Влияние температуры и продолжительности нагревания на выход N-бензилацетамида при алкилировании ацетамида лейкотропом

Температура, °С	Продолжительность, ч	Выход N-бензилацетамида, %
100	12	5
	4	5
	8	30
120	12	32
	4	29
	8	36
130	12	40
	4	36
	8	45
140	12	49
	4	36
	8	48
150	12	61
	4	36
	8	48

Экспериментальная часть

ГЖХ проведено на приборе ЛХМ-8МД, колонка хезосорб АW-NMDS 7% E-301, скорость He 30 мл/мин, T=220°.

Общее описание. Смесь 0,01 моля ацетамида и 0,01 моля аммониевой соли нагревалась на масляной бане, добавлялась вода, органический слой экстрагировался бензолом, высушивался над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты реакции.

Реакция ацетамида с тетра-(3-хлор-2-бутенил)аммонием. Смесь 0,6 г (0,01 моля) ацетамида и 4,1 г (0,01 моля) аммониевой соли нагревалась при 180° 6 ч. Далее опыт проведен по общему описанию. Выделено 0,9 г (62%) N-3-хлор-2-бутенилацетамида, т. кип. 120—121°/2 мм, n_D^{20} 1,4891 [7].

Реакция ацетамида с гидрохлоридом 3-хлор-2-бутениламина. Смесь 0,6 г (0,01 моля) ацетамида и 1,32 г (0,01 моля) аммониевой соли нагревалась при 140° 6 ч. Выделено 1,2 г (85%) N-3-хлор-2-бутенилацетамида.

Реакция ацетамида с лейкотропом. Смесь 6,0 г (0,1 моля) ацетамида и 25 г (0,1 моля) аммониевой соли нагревалась при 150° 12 ч. Органический слой экстрагировался бензолом. Далее опыт проведен по общему описанию. Выделено 9,1 г (61%) N-бензилацетамида, т. кип. 185—186°/2 мм, т. пл. 60—61° [8]; 0,5 г (6,4%) хлористого ацетила, т. кип. 51—53°/680 мм; 1,3 г (11,5%) хлористого бензила, т. кип. 55—

56°/8 мм, n_D^{20} 1.5395 [8]; 4,9 г (40%) диметиланилина, т. кип. 82—83°/8мм, n_D^{20} 1.5547 [8]. Получено также 2,8 г (30%) трибензиламина.

Реакция N-ацетилацетамида с гидроклоридом бензиламина. Смесь 1,33 г (0,018 моля) N-ацетилацетамида и 2,9 г (0,02 моля) гидроклорида нагревалась при 160° 6 ч. Выделено 0,9 г (30%) N-метил-N-бензилацетамида, т. кип. 140—142°/2 мм, т. пл. 41—42° [8].

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԿԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՆՆԵՐՈՒՄ

Ճ. ԱՅԵՏԱՄԻԻ ԹԵՐՄԻԿ ԱԿԻԼԱՑՈՒՄԸ

Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ն. Կ. ԹԱԶՄԱԶՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱՐԱԿՅԱՆ

Իրականացվել է ացետամիդի թերմիկ ակիլացումը մեկից մինչև չորս 3-քլոր-2-բուտենիլային խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի միջոցով, ինչպես նաև լեյկոտրոպով: Բոլոր դեպքերում ստացվում են N-մոնոսուբստիտուցիված ամիդներ, լեյկոտրոպով ակիլման ժամանակ ստացվում է նաև տրի-բենզիլամին:

AMMONIUM SALTS IN THE ALKYLATION REACTIONS

X. THERMAL ALKYLATION OF ACETAMIDE

G. O. TOROSSIAN, N. K. TAGMAZIAN and A. T. BARAYAN

The thermal alkylation of acetamide by means of ammonium salts containing from one to four 3-chloro-2-butenyl groups has been realized. In all cases N-monosubstituted amides have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, 8, 4, 81 (1955).
2. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Д. Г. Рафазян, Т. Р. Меликян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 33, 772 (1980).
3. А. Е. Порай-Кошиц, А. Ф. Максимов, ЖРФХО, 43, 673 (1911).
4. А. Т. Бабян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, 3, 7, 653 (1950).
5. А. Т. Бабян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 31, 819 (1961).
6. К. В. Вацуго, Г. М. Мищенко, Именные реакции в органической химии, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 139.
7. В. В. Довлятян, Г. О. Чакрян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 5, 187 (1959).
8. Справочник химика, Изд. «Химия», М., 1971.