

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

ХIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА
 В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

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

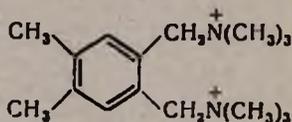
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VII 1980

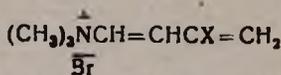
Ранее было показано, что в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС) ацетоуксусный эфир (АУЭ) алкилируется 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ) в водно-щелочной среде с образованием продуктов моно- и диалкилирования [1—3]. Было установлено, что при увеличении объема алкильной группы в аммониевом комплексе повышаются выходы продуктов алкилирования и диалкилирования [3, 4].

Известен ряд работ по использованию в роли катализатора смол, содержащих четвертичные аммониевые и фосфониевые группы [5—8].

Настоящее сообщение посвящено алкилированию АУЭ ДХБ в присутствии не растворимого в воде полиама-1 и растворимых полиамов-2—4. Полиам-1 является смесью полимерных веществ, образующихся при водно-щелочном расщеплении соли I при 110—120°



полиамы-2,3 получают полимеризацией диенаммониевой соли IIa, б под действием нуклеофильных агентов (вода, вторичный амин) [9]



IIa, б

IIa

X = H

IIб

Cl, M_v = 3000—5000, (μ) = 0,065

полиам-4—поликонденсацией 5-хлор-2-пентенилпиперидина M_v = 1000—1500.

Как видно из данных таблицы, в случае полиамов-2—4 получается в основном диалкилированный продукт. Аналогичное явление наблюдалось и при увеличении числа атомов углерода в ЧАС [3].

Таблица

Алкилирование АУЭ 1,2-молярным количеством
ДХБ под действием 10 н водного раствора
едкого натра на кипящей водяной бане
за 30 мин

Катализатор	Выход продуктов, %	
	моно-	ди-
Полиам-1	18	19
Полиам-1*	3	32
Полиам-2	5	37
Полиам-3	4	45
Полиам-3**	—	65
Полиам-4	4	43

* 60-минутное нагревание.

** Двойное молярное количество ДХБ.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД: колонка из нержавеющей стали, наполнитель 7% Е-301 на хромосорбе АW-НМДС, скорость газопосителя (Не) 30 мл/мин, $T=220-240^\circ$.

Общее описание. Смесь АУЭ, ДХБ и полиама, взятых в молярном соотношении 1:1,2 (2): 0,1, интенсивно перемешивалась в колбе на кипящей водяной бане. В течение 20 мин добавляли водный раствор щелочи (в двойном молярном соотношении). Нагревание и перемешивание продолжали еще 10 мин.

Моноалкилированный продукт: 3-хлор-2-бутенилацетоуксусный эфир, т. кип. $105-111^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,4673 [1].

Диалкилированный продукт: ди(3-хлор-2-бутенил)ацетоуксусный эфир, т. кип. $141-152^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4882 [10].

В заключение приносим искреннюю благодарность А. Х. Гюльназаряну и Т. А. Саакян, любезно предоставивших полиамы-1—3.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 84, 1837 (1954).
2. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
3. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
4. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).

5. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе. Изд. «Мир», М., 1980, стр. 21.
6. Montanari, Tundo, Chem. Commun., 1976, 394.
7. Tundo, Chem. Commun., 1977, 641.
8. S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., 98, 6270 (1976); J. Org. Chem., 42, 875 (1977).
9. А. Х. Гюльназирян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 510 (1977).
10. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм.ССР, 28, 67 (1959).