

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XIV. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТАМИДА И АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ ЩЕЛОЧНЫХ АГЕНТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

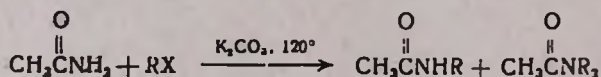
Поступило 10 VII 1980

Осуществлено алкилирование ацетамида и ацетоуксусного эфира в присутствии поташа (порошкообразного едкого кали) и каталитических количеств четвертичной аммониевой соли.

Табл. 2, библиограф. ссылки 11.

В последнее десятилетие в синтетическую органическую химию прочно вошел новый метод проведения реакций алкилирования [1—4] в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей (ЧАС), получивший название межфазный катализ. Метод расширяет свои границы с необычной быстротой [5, 6], охватывая все новые рубежи. Одним из последних достижений является проведение реакции в безводной среде в присутствии поташа (сода) или порошкообразного едкого кали (натра) [7—9]. В ряде случаев такая система обеспечивает более высокие выходы по сравнению с водно-щелочной [7]. Этот метод удобен при реакциях субстратов, которые в водно-щелочной среде подвергаются иным превращениям [8, 9].

Нами было показано, что ацетамид алкилируется ЧАС при нагревании. Провести алкилирование ацетамида в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств ЧАС не удалось из-за гидролиза амида [10]. Можно было ожидать положительных результатов при проведении реакции с твердым щелочным агентом. И действительно, при нагревании ацетамида с 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ) или хлористым бензилом (БХ) в присутствии поташа или порошкообразного едкого кали и каталитических количеств хлористого бензилтриэтиламмония (ТЭБА) были получены соответствующие N-монозамещенные и N,N-дизамещенные амиды.



Как видно из данных табл. 1, выходы амидов невысокие. Применение растворителя положительно влияет на выход целевого амида. По-видимому, суспензия щелочного агента способствует лучшему контакту реагентов. Увеличение продолжительности реакции не приводит к увеличению выходов продуктов из-за высокого процента их осмоления. Непрореагировавшая часть возвращается обратно.

Таблица 1

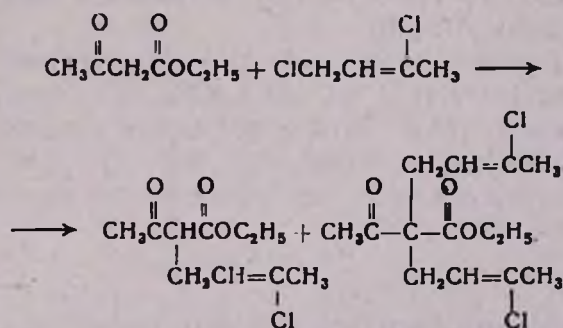
Алкилирование ацетамида алкилгалогенидами в присутствии
2-кратного молярного количества твердого щелочного агента
при 120°, 3 ч

Щелочь	Галогенид	Растворитель	Выход амидов, %	
			моно-	ди-
поташ	ДХБ	—	11 [10]	7 [10]
"	"	—	5*	следи
"	"	ксилол	18	9
"	БХ	—	7 [10]	следи
"	"	ксилол	14*	"
КОН	"	"	11**	"

* В отсутствие ТЭБА.

** Получено 17% бензилового спирта и 20% дибензилового эфира.

Таким способом проведено алкилирование и ацетоуксусного эфира (АУЭ) ДХБ [1, 3, 11] (табл. 2).



Как видно из данных табл. 2, применение растворителя существенным образом влияет на выходы продуктов алкилирования. Метод пригоден для целенаправленного синтеза моно- или дзамещенного продукта. Следует отметить, что применение поташа позволяет исключить другие превращения ДХБ, при применении же порошкообразного едкого кали наблюдается образование 3-хлор-2-бутенового спирта (10,6%) и соответствующего простого эфира (12,0%).

Таблица 2

Алкилирование АУЭ ДХБ (2-кратное молярное к-во)
в присутствии 2-кратных молярных количеств
щелочных агентов при 90°, 30 мин

Щелочь	Катализатор	Растворитель	Выход продуктов, %	
			моно-	ди-
КОН	ТЭБА	—	7	12
"	"	толуол	17	43
"	"	"	19*	51
"	"	"	15	20
поташ	ТЭБА	бензол	48	15
"	"	—	36	—

* Реакцию проводили 1,5 ч.

Экспериментальная часть

ГЖХ проведена на приборе ЛХМ-8МД: колонка АW-HMDS, Е-307%, скорость гелия 30 мл/мин, Т=220—240°.

Общее описание. Смесь ацетамида (АУЭ), ДХБ (БХ), щелочи ТЭБА в молярном соотношении 1 : 1,2 (2) : 2,0 : 0,1 перемешивали на кипящей водяной (масляной при 120°) бане 3 ч. Реакционную смесь экстрагировали бензолом, продукт извлекали перегонкой: N-3-хлор-2-бутенил ацетамид, т. кип. 120—121°/2 мм, n_D^{20} 1,4891; N,N-ди(3-хлор-2-бутенил) ацетамид, т. кип. 140—142°/2 мм [10]; N-бензилацетамид, т. кип. 185—186°/2 мм, т. пл. 60—61° [10].

Моноалкилированный продукт АУЭ—3-хлорбутен-2-илацетоуксусный эфир, т. кип. 105—111°/2 мм, n_D^{20} 1,4673, d_4^{20} 1,0962 [1]. Диалкилированный продукт АУЭ—ди(3-хлорбутен-2-ил)ацетоуксусный эфир, т. кип. 141—142°/1 мм, n_D^{20} 1,4882, d_4^{20} 1,1267 [4].

Идентификацию продуктов реакции проводили, сравнивая с заводом известными образцами (ГЖХ).

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XIV. ԱՑԵՏԱՄԻԴԻ ԵՎ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ
ՊԵՐ ԶԻՄՆԱՅԻՆ ԱԳՆԵՏՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

Գ. Հ. ԹՈՐԱՍՅԱՆ, Ն. Կ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՐԱՐԱՅԱՆ

Իրականացված է ասցետամիդի և ասցետոքացախաթթվական էսթերի ալկիլումը ալկիլհալոգենիդներով պոտաշի (փոշի կծու կալիի) ու շորրորդային ամոնիոնային աղի կատալիսիկ քանակի ներկայությամբ:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XIV. ALKYLATION OF ACETAMIDE AND ETHYLACETOACETATE IN THE PRESENCE OF SOLID ALKALINE AGENTS

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

It has been shown that acetamide and ethylacetoacetate undergo alkylation in presence of solid alkaline agents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Н. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1837 (1954).
2. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, отд. техн. наук, 7, 81 (1955).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
4. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).
5. М. Мокоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
6. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе, Изд. «Мир», М., 1980.
7. M. Fedorynski, K. Wojciechowski, Z. Metacez, M. Makosza, J. Org. Chem., 43 4682 (1978).
8. A. Kozlars, S. Zavadski, A. Zulerzak, Synthesis, 1978, 546.
9. A. V. Zonczik, M. Ludulcov, M. Makosza, Angew. Chem., 90, 58 (1978).
10. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 228 (1981).
11. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).