

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

ХV. АЛКИЛИРОВАНИЕ БРОМИСТОГО ТРИМЕТИЛ-Г-ФЕНИЛПРОПАРГИЛАММОНИЯ

Г. О. ТОРОСЯН, Г. Г. ГЕКЧЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1981

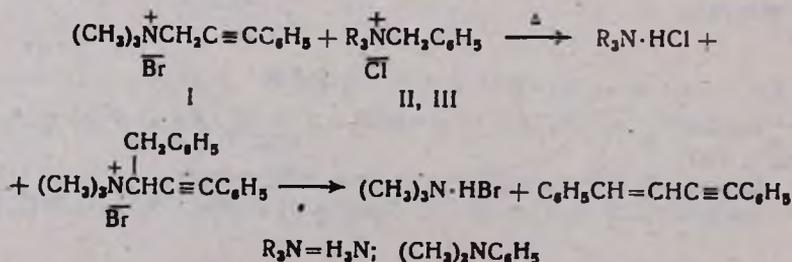
Установлено, что при нагревании бромистого триметил-γ-фенилпропаргиламмония с ЧАС, применяемыми в реакциях термического алкилирования элемент-Н кислот, образуются производные винилацетилена.

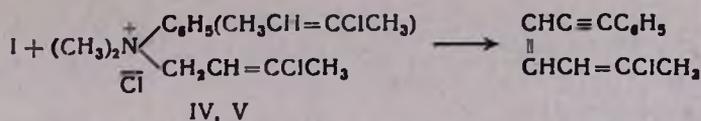
Аналогичные продукты образуются и при алкилировании триметил-γ-фенилпропаргиламмония хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде.

Библ. ссылок 9.

Недавно нами было осуществлено термическое алкилирование бромистых солей триметилфенацил(ацетонил)аммония [1, 2] четвертичными аммониевыми солями (ЧАС), применяемыми в реакциях термического алкилирования элемент-Н кислот [3, 4]. Алкилированная соль в условиях реакции подвергалась β-отщеплению с образованием α,β-непредельного кетона с хорошими выходами. Таким образом, было установлено, что в роли С—Н кислот могут выступать и ЧАС.

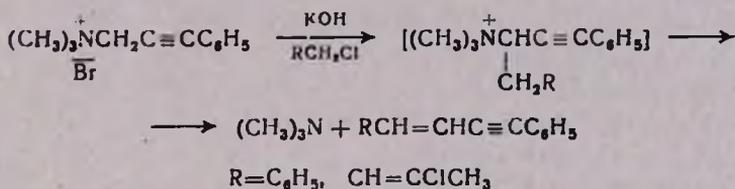
Можно было ожидать аналогичных результатов при использовании в качестве С—Н кислоты бромистого триметил-γ-фенилпропаргиламмония, имеющего протоноподвижные α-водородные атомы [5]. И действительно, в результате 3-часового нагревания бромистого триметил-γ-фенилпропаргиламмония (I) с хлористыми солями бензил- (II), диметилфенилбензил- (III), диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)- (IV) и диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония (V) выделены соответствующие производные винилацетилена с выходами 62, 42, 42, 5 и 18%, соответственно. Реакцию необходимо проводить в присутствии неозона-Д для предотвращения осмоления продуктов.





Во всех случаях наряду с основной реакцией имеет место, в той или иной степени, и конкурирующая реакция термического расщепления солей II—V с выделением соответствующего амина и хлористого алкила. Не вошедшая в реакцию часть исходной соли возвращается обратно (20—45%).

Далее алкилировали соль I хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде.



В водно-щелочной среде, естественно, имеют место и побочные реакции: гидролиз алкилгалогенида с дальнейшим алкилированием образовавшегося спирта [6].

При взаимодействии с 1,3-дихлор-2-бутеном выделяются также незначительные количества винилацетилена и хлоропрена [7].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей *n*-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода, 10 : 7 : 3 : 2 (проявление—парамидиода).

Общее описание термического алкилирования соли I. Смесь эквимолярных количеств исходных аммониевых солей нагревают на масляной бане 3 ч, затем разбавляют водой и экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт сушат над сульфатом магния, бензол отгоняют, перегонкой остатка выделяют продукты реакции. Водный слой обрабатывают поташом. Летучие амины поглощаются в системе поглотителей с титрованным раствором соляной кислоты. Обратным титрованием определяют количество летучего амина. Из водного слоя экстрагированием эфиром выделяют высококипящие амины. Выпариванием досуха подкисленного бромистым водородом водного слоя и экстрагированием абс. спиртом выделяют непрореагировавшую часть исходных солей.

1. Взаимодействие солей I и II. Из смеси 5,1 г (0,02 моля) I (т. плав. 185—187°, R_f 0,82) и 2,9 г (0,02 моля) II (т. пл., 130°, R_f 0,49) нагреванием при 130—135° получено 2,6 г 1,4-дифенилбутенина (62%), т. пл. 95° [8]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 770, 1550, 1600, 1635, 2235, 3100; 0,4 г (15%) хлористого бензила, т. кип. 65—66°/12 мм, n_D^{20} 1,5393 [9]. Из водного

слоя подщелочением выделено 0,011 моля (55%) летучего амина. Обратное получено 0,8 г (15%) соли, т. пл. 185°, R_f 0,82, не дает депрессии т. пл. в смеси с исходной солью.

II. Взаимодействие солей I и III. Из смеси 5,1 г (0,02 моля) I и 5,1 г (0,02 моля) III (т. пл. 82–83°, R_f 0,39) нагреванием при 115–120° получено 1,7 г 1,4-дифенилбутенина (42%), 0,6 г хлористого бензила (23%), 1,7 г диметиланилина (70%), т. кип. 90–91°/12 мм, n_D^{20} 1,5551 [10]. Из водного слоя подщелочением выделено 0,007 моля (25%) триметиламина. Обратное получено 4 г смеси исходных аммониевых солей с R_f 0,82 и 0,39.

III. Взаимодействие солей I и IV. Из смеси 5,1 г (0,02 моля) I и 4,9 г (0,02 моля) IV (т. пл. 49°, R_f 0,31) нагреванием при 120–125° получено 1,8 г 1-фенил-6-хлор-3,5-гептадиен-1-ина (42,5%), т. пл. 115–118°. Найдено %: С 78,5; Н 5,8; Cl 17,8. $C_{13}H_{11}Cl$. Вычислено %: С 77,04; Н 5,4; Cl 17,4. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620, 1660, 2230; 0,6 г 1,3-дихлор-2-бутена (24%), т. кип. 50–55°/12 мм, n_D^{20} 1,4762 и 2 г диметиланилина (85%). Обратное получено 3,2 г смеси исходных солей с R_f 0,82 и 0,31.

IV. Взаимодействие солей I и V. Из смеси 5,1 г (0,02 моля) I и 5,1 г (0,02 моля) V (гигроскопична) нагреванием при 155–160° получено 0,7 г 1-фенил-6-хлор-3,5-гептадиен-1-ина (18%), 0,6 г диметил-3-хлор-2-бутиламина (22%), т. кип. 140–150°, т. пл. пикрата 118–119°. Обратное получено 7,5 г смеси исходных солей

Общее описание алкилирования-расщепления бромистого триметил- γ -фенилпропаргиламмония алкилгалогенидами в водно-щелочной среде. В реакционную колбу, соединенную с системой поглотителей с титрованным раствором соляной кислоты, помещают эквимольные количества ЧАС и алкилгалогенида. К реакционной смеси в течение 15 мин при перемешивании добавляется двойное мольное количество 40% водного раствора едкого кали. Перемешивание продолжают еще 3 ч, экстрагируют бензолом, бензольный экстракт высушивают и бензол отгоняют. Перегонкой остатка выделяют продукты реакции. Обратным титрованием содержимого поглотителей определяют количество летучих аминов. В водном слое реакционного остатка титрованием определяют количество образовавшегося ионного галоида. Нейтрализацией водного слоя, выпариванием досуха и экстрагированием абс. спиртом выделяют непрореагировавшую часть исходной соли.

Va. Взаимодействие соли I с хлористым бензолом. Из 5,1 г (0,02 моля) I, 2,5 г (0,02 моля) хлористого бензила и 0,04 моля 40% водного раствора КОН получено 1,6 г (40%) 1,4-дифенилбутенина, 0,75 г (30%) хлористого бензила, 0,19 г (9%) бензилового спирта, т. кип. 78–79°/6 мм, n_D^{20} 1,5395 [9]; 0,27 г (14%) дибензилового эфира, т. кип. 157–160°/15 мм. В водном слое установлено образование 0,6 г-ат ионного галоида на моль взятого в реакцию хлористого бензила, в поглотителях найдено 0,007 моля триметиламина. Из водного слоя обратно получено 2,5 г (50%) исходной соли с R_f 0,82.

V6. Опыт проведен аналогично опыту Va с той лишь разницей, что после 3-часового перемешивания реакционная смесь оставляется на ночь. Получено 1,7 г (42%) 1,4-дифенилбутенина, 0,01 г (5%) хлористого бензила, 0,01 г (5%) бензилового спирта, 0,67 г (34%) дибензилового эфира, 0,008 моля триметиламина. В водном слое установлено образование 0,73 г-ат ионного галоида на моль взятого в реакцию хлористого бензила. Обратно получено 2,2 г (43%) исходной соли.

V1a. Взаимодействие соли I с 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ). Из 5,1 г (0,02 моля) I, 2,5 г (0,02 моля) ДХБ и 0,04 моля 40% водного раствора КОН получено 1,66 г (41%) 1-фенил-6-хлор-3,5-гептадиен-1-ина, 0,6 г (25%) ДХБ, 0,21 г (10%) 3-хлоркротилового спирта, 0,22 г (12%) ди-3-трихлоркротилового эфира, т. кип. 72—75°/12 мм, n_D^{20} 1,4835. В водном слое установлено образование 0,55 г-ат ионного галоида на моль взятого в реакцию ДХБ, в поглотителях найдено 0,0075 моля амина. Обратно получено 2,6 г (52%) исходной соли.

VI6. Опыт проведен аналогично VI с той лишь разницей, что после 3-часового перемешивания реакционная смесь оставялась на ночь. Получено 1,8 г (45%) 1-фенил-6-хлор-3,5-гептадиен-1-ина, 0,017 г (7%) ДХБ; 0,01 г (5%) 3-хлоркротилового спирта, 0,59 г (30%) ди-3-хлоркротилового эфира, 0,008 моля триметиламина. Образовалось 0,75 г-ат ионного галоида на г-моль взятого в реакцию ДХБ. Обратно получено 2,4 г (50%) исходной соли.

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XV. ՏՐԻՄԵԹԻԼ-Գ-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ն. ԳԵԿՉՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Իրականացվել է տրիմեթիլ-γ-ֆենիլպրոպարգիլամոնիում բրոմիդի ալկիլումը մոնո- և տետրատեղակալված ամոնիում քլորիդներով. Ալկիլված աղը ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում է հետագա β-ճեղքման, առաջացնելով վինիլացետիլենի համապատասխան ածանցյալներ: Նույնպես արգասիքներ ստացվել են ելային աղը ջրահիմնային միջավայրում բենզիլ քլորիդով կամ 1,3-դիքլոր-2-բութենով ալկիլման ժամանակ:

AMMONIUM SALTS IN THE ALKYLATION REACTIONS

XV. ALKYLATION OF TRIMETHYL-γ-PHENYLPROPARGYL AMMONIUM BROMIDE

G. O. TOROSSIAN, G. G. GEGCHIAN and A. T. BABAYAN

It has been found that trimethyl-γ-phenylpropargyl ammonium bromide when heated with ammonium salts undergoes alkylation forming vinylacetylene derivatives. Similar products have been obtained when ammonium salts reacted with benzyl chloride or 1,3-dichloro-2-butene in aqueous alkaline solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, ДАН Арм. ССР, 70, 3 (1980).
2. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 465 (1981).
3. А. Е. Порай-Кошиц, студ. А. Ф. Максимов, ЖРФХО, 43, 673 (1911).
4. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ-мат., техн. науки, 3 (1950).
5. А. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, А. В. Атомян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. ж., 28, 965 (1975).
6. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 34 (1981).
7. А. Т. Бабаян, Н. Г. Варданян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
8. F. Straus, Lieb. Ann., 342, 190 (1905).
9. Спр. химика, том II, Изд. «Химия», М., 1965.