

2. В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева, Справочник, вып. 4, Тройные окисные системы, Изд. «Наука», Л., 1974, стр. 486.
3. K. H. Nubner, Neus Jahrb Mineral., Abhandl., 112, 150 (1970).
4. P. M. Oганесян, Арм. хим. ж., 33, 33 (1980).
5. C. E. Weir, R. K. Schroeder, J. Res. Nat. Bur. Stand, 68, 465 (1970).
6. P. Tarte, Spectroch. Acta, 23A, 2127 (1967).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 640—644 (1982 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.562+538.41

### АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

#### XVII. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

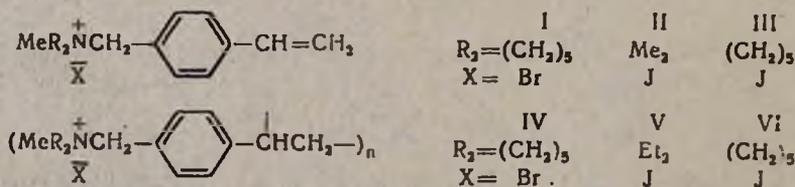
Поступило 24 VII 1981

Проведено алкилирование фенола в условиях межфазного катализа. В качестве катализаторов применены мономерные и полимерные четвертичные аммониевые соли (ЧАС). Установлено, что обычно применяемые ЧАС эффективнее соответствующих полиаммониевых солей.

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее было показано, что при алкилировании фенола бромистым амилем в межфазной каталитической системе в присутствии катамина АБ образуется исключительно продукт О-алкилирования — *n*-амил-фениловый эфир с высоким выходом [1].

Настоящее сообщение посвящено дальнейшему изучению этого процесса с использованием в качестве катализаторов новых ЧАС



и сополимеров *N*-(*n*-винилбензил)пиперидина со стиролом и *n*-дивинил-бензолом.

Синтез и полимеризация исходных аминов осуществлены известными способами [2, 3]. Соединения I, IV и II, III, V, VI получены бром (йод) метилированием соответствующих аминов и полиаминов. Данные приведены в табл. 1.

Сополимеры *N*-(*n*-винилбензил)пиперидина со стиролом и *n*-дивинил-бензолом получены аналогично [4].

Результаты алкилирования фенола бромистым амилем в присутствии ЧАС I—VI в качестве катализаторов приведены в табл. 2.

## Мономерные и полимерные ЧАС

Соль	Выход, %	Т. пл., °C (т. см., °C)	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	Br (J)	N	Br (J)
I	92	182—184	0,53	4,95	27,46	4,72	27,00
II	95	178—180	0,77	4,73	(42,14)	4,62	(41,91)
III	96	135—136	0,70	4,33	(37,40)	4,08	(36,90)
IV	89	(200—230)	0,80	4,89	27,50	4,72	27,00
V	90	(260—280)	—	4,18	(38,51)	4,23	(38,37)
VI	91	(260—280)	0,73	3,90	(36,30)	4,08	(36,90)

Таблица 2

## Алкилирование фенола бромистым амидом при 95—96°

Катализатор	Выход <i>n</i> -амилфенилового эфира, %		
	за 30 мин		за 60 мин
	по ГЖХ	титрацией NaI <sup>-</sup>	по ГЖХ
—	32	47	
I	53	72	
II	58	87	82
III	71	86	
IV	34	60	
V	42	81	80
VI	40	75	

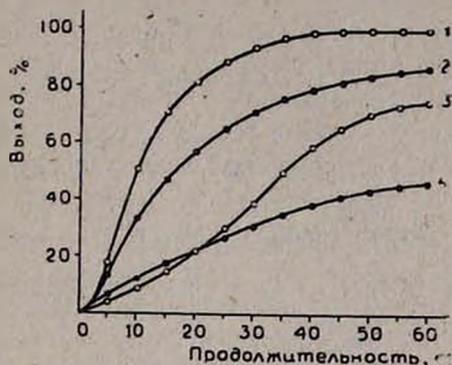


Рис. Кинетические кривые реакции фенола с бромистым амидом в присутствии ЧАС и 10 *n* водного раствора едкого натра при 95—96°. 1 — катализатор катамин АБ; 2 — мономерная ЧАС III; 3 — полимерная ЧАС VI; 4 — без катализатора.

Как видно из табл. 2, во всех случаях имеет место катализ алкилирования. При этом йодистые соли эффективнее бромистых. На примере ЧАС II и V выходы *n*-амилфенилового эфира, определенные по ГЖХ и титрованием NaI<sup>-</sup>, хорошо согласуются. Это дало основание определять выходы в остальных опытах титрованием ионного галоида.

На примере йодистых солей III и VI изучали также влияние продолжительности реакции на выход продукта алкилирования. За ходом реакции следили по ГЖХ. Через каждые 5 мин отбирали пробу из органической части реакционной смеси и хроматографировали. На рисунке приведены кинетические кривые в координатах «выход—продолжительность».

Как видно из рисунка, в случае фазовых катализаторов реакция начинается более энергично. Сравнение результатов алкилирования в присутствии мономерных и полимерных ЧАС дает основание предполагать, что не все аммониевые центры полимерных аммониевых солей участвуют в катализировании процесса.

Интересные результаты получены в случае сополимеров. Линейные сополимеры с 20 и 30% весовым содержанием N-(*n*-винилбензил)пиперидина не пригодны для катализа из-за сильной набухаемости. Не способствует реакции и добавление органического растворителя—толуола. При перемешивании катализатор налипает на мешалку и сильно набухает. Не катализировалась реакция и при проведении эксперимента по [5], т. е. при перемешивании 2—5 мин на вибрационной мешалке, далее при нагревании на кипящей водяной (масляной) бане без перемешивания.

В качестве катализатора был применен кросслинейный сополимер N-(*n*-винилбензил)пиперидина с *n*-дивинилбензолом (25% по весу). В условиях перемешивания реакция этерификации не катализировалась. Катализ не наблюдался и при проведении реакции по [5], с добавлением толуола. Имея ввиду, что в условиях трехфазного катализа один из реагентов берется в большом избытке [6], и то, что гидролиз бромистого амила в наших условиях незначителен (1—2%), мы взамен толуола использовали 6—8-кратный молярный избыток бромистого амила. Вышеуказанные линейные сополимеры и в этих условиях сильно набухали, но кросслинейный сополимер дал хорошие результаты. Без катализатора выход всего 5%, с катализатором—58%. После выделения катализатора (фильтрация) и повторного проведения опыта выход 59%.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проведено на хроматографе «ЛХМ-8МД» модель 3 с детектором по теплопроводности: колонка из нержавеющей стали размерами 2000×3 мм, наполнитель 7% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW-HMDS (0,25—0,36 мм), газ-носитель — гелий, скорость 70—80 мл/мин, температура 180—220°.

ТСХ солей проведено на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол : этанол : вода : уксусная кислота, 7 : 5 : 2 : 2, проявление парами йода.

*Алкилирование в присутствии мономерных и линейных полимерных ЧАС (табл. 2).* Опыты без катализатора и с катализаторами I, III, IV, VI проводили следующим образом: смесь 5 г (0,05 моля) фенола, 9,1 г (0,06 моля) бромистого амила, 7,5 мл 10 н водного раствора едкого натра и катализатор (0,005 моля) интенсивно перемешивали в колбе на кипящей водяной бане. Через каждые 5 мин приостанавливали перемешивание и после расслаивания смеси отбирали из органической части 0,25—0,3 мл пробы и хроматографировали. Остановка мешалки длилась 25—35 с. Реакцию проводили в течение 60 мин, затем реакционную колбу охлаждали и экстрагированием эфиром отделяли органический слой. В водном слое титрацией определяли количество образовавшегося  $\text{NaI}^-$ .

Опыты с катализаторами II, V проводили аналогично, но пробу отбирали только один раз через 30 мин и хроматографировали. Реакцию проводили в течение 60 мин, затем колбу охлаждали и экстрагировали эфиром органическую часть. Эфирный экстракт сушили над сульфатом натрия и после отгонки растворителя газо-жидкостным хроматографи-

рованием сравнением с известными образцами методом внутренней нормализации определяли выход продукта. В водном слое титрацией определяли количество образовавшегося  $\text{NaI}^-$ .

*Алкилирование в присутствии кросслинейного сополимера.* В пробирку помешали 0,8 г (0,0085 моля) фенола, 6 г (0,04 моля) бромистого амила, 1,7 мл (0,017 моля) 10 н водного раствора едкого натра и 0,5 г катализатора. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 мин на вибромешалке и затем 60 мин грели на кипящей водяной бане. Далее пробирку охлаждали, отфильтровывали катализатор и экстрагировали органическую часть эфиром. В водной части титрацией определяли количество образовавшегося  $\text{NaI}^-$ —58%. Катализатор промывали, сушили и использовали повторно, выход 59%, в отсутствие катализатора—5%.

*Синтез катализаторов.* Синтез исходных аминов осуществлен взаимодействием пиперидина, диметиламина, диэтиламина с *n*-2-бромэтилбензилхлоридом с последующим дегидробромированием [2]. Полимеризацию [3] и сополимеризацию [4] со стиролом проводили в массе в присутствии 0,5 мол. % динитрилазо-*bis*-изомаасляной кислоты (ДАК) при 80° (содержание аминотилстирола в сополимере 20, 30%). Соплимеризацию указанного аминотилстирола с *n*-дивинилбензолом проводили в водном растворе в присутствии ДАК (2 вес. % от мономеров) при 80° (содержание аминотилстирола в кросслинейном сополимере 75%). Бром (йод) метилаты аминотилстирола, его полимера и сополимера получены их взаимодействием с соответствующим метилгалогенидом в сухом бензоле.

## ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳԵՐԸ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

### XVII. ՅԵՆՈՒԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՐԱՎՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏՉԱՆ,

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

*Իրականացված է ֆենոլի ալկիլումը միջֆազ կատալիզի պայմաններում՝ Որպես կատալիզատորներ կիրառվել են մոնոմերային և պոլիմերային ամոնիումային աղեր: Հաստատված է, որ կիրառվող շորթորդային ամոնիումային աղերը էֆեկտիվ են համապատասխան պոլիամոնիումային աղերից: Ամոնիումային խումբ պարունակող գծային պոլիմերները չեն կատալիզում ալկիլման ռեակցիան: Որոշակի պայմաններում ֆենոլի ալկիլման համար լավ կատալիզատորներ են հանդիսանում կրոսս գծային համապոլիմերները:*

## AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

### XVII. ALKYLATION OF PHENOL

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

Quaternary ammonium salts have been shown to be more effective in the alkylation of phenol than polyammonium salts. Linear copolymers containing ammonium groups do not catalize the alkylation reaction. In

certain cases cross linear copolymers have been proved to be good catalysts in the alkylation of phenol.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
2. Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 24, 451 (1971).
3. А. Т. Мкртчян, Г. А. Жамкоян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 27, 976 (1974).
4. Б. А. Зайцев, ВМС, А9, 1802 (1967).
5. S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., 98, 6270 (1976).
6. S. L. Regen, J. Org. Chem., 42, 875 (1977).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 644—648 (1982 г.)

УДК 542.924+547.333'4+547.384

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ

### СЛXII. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА И СОММЕЛЕ

Т. Л. РАЗИНА, С. М. ОГАНДЖАНЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

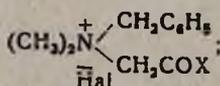
Поступило 31 VII 1981

Изучено влияние растворителя, температуры реакции и структуры аммониевого комплекса на перегруппировки Стивенса и Соммеле, а также на 1,2- и 3,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с бензильной или пропаргильной карбалкоксиметильную или ацетонильную группу. Показано, что повышение полярности растворителя и понижение температуры способствуют перегруппировке Соммеле и 3,2-перегруппировке Стивенса и, наоборот, понижение полярности растворителя, повышение температуры и увеличение размера групп у азота—1,2-перегруппировке Стивенса.

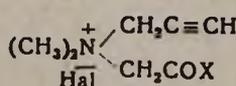
Табл. 3, библ. ссылок 7.

Нами было показано, что аммониевые соли, содержащие наряду с карбалкоксиметильной бензильную группу, под действием алкоголятов натрия в эфире (бензоле) образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле [1]. В тех же условиях аммониевые соли, содержащие  $\gamma$ -замещенные  $\beta, \gamma$ -непредельные группы, образуют только продукты 3,2-перегруппировки Стивенса, за исключением хлористого диметилпропаргилкарбметоксиметиламмония, приводящего к смеси продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса [2, 3].

В продолжение этих исследований изучено влияние биполярных растворителей, структуры аммониевого комплекса и температуры реакции на названные перегруппировки. В качестве объекта исследования выбраны аммониевые соли I—VI. Результаты приведены в табл. 1 и 2.



I—IV



V, VI

I	II	III	IV	V	VI
X=OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Hal=Cl	Cl	Cl	Br	Br	Cl