

THE POSSIBILITY OF USING THE NOEMBERIAN ORE DEPOSIT ZEOLITES AS CARRIERS FOR PALLADIUM CATALYSTS

A. A. GUYLZADIAN, A. M. AYKAZIAN, A. Sh. GRIGORIAN and I. A. DAVTIAN

The activity of catalysts of palladium coated (0,2%) Noemberian ore deposit zeolites in the reduction process of benzene has been investigated. It has been established that a maximal activity of the palladium catalyst was obtained when the carrier was previously treated with a 5% solution of hydrochloric acid in the course of 60 minutes under vigorous mixing conditions and then, thermally, at 300°C for 20 minutes.

A conclusion has been made affirming the usefulness of the Noemberian ore deposit zeolites as carriers in the preparation of metallic adsorption catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. П. Сухенов, Каталитические процессы в нефтепереработке, М., Изд. «Химия», 1973, стр. 394.
2. Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 260.
3. А. М. Окунджанов, Физико-химическая характеристика и каталитическая активность природных цеолитов, Фонды ВНИИУС, Казань, 1973.
4. Л. И. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, М., 1953, стр. 326.
5. А. А. Алчуджян, М. А. Мпантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
6. В. М. Самойлов, А. Н. Рябов, Кин. и кат., 19, 250 (1978).
7. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Кристостурян, Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
8. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Арм. хим. ж., 34, 533 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 150—167 (1983 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.1+66.095.25+661.528

КАТАЛИЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТ-Н КИСЛОТ

А. Т. БАБАЯН и Г. Г. ГЕКЧЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

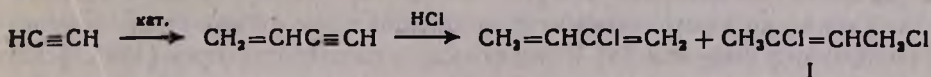
Поступило 15 XII 1982

В статье приводится предыстория открытия катализа четвертичными аммониевыми солями реакций алкилирования органических элемент-Н кислот. После обзора работ, выполненных авторами в 1953—1959 гг., кратко излагаются результаты исследований, начатых после длительного перерыва, в 1978 г.

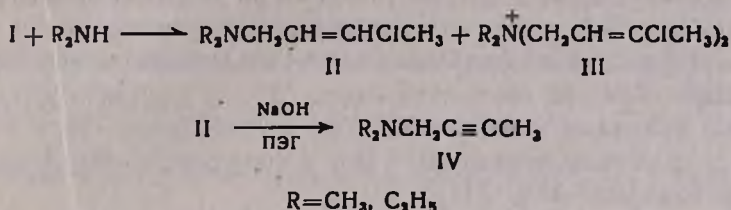
Каталитическое действие солей четырехзамещенного аммония, широко изучаемое в настоящее время под названием межфазный или двухфазный катализ [1, 2], было открыто Жаррусом [3] и, независимо от него, одним из нас совместно с Наталией и Ниной Гамбарян [4]. Пред-

История этого открытия интересна, поэтому позволим себе начать с ее краткого изложения.

Исследования в области аминов и аммониевых солей были начаты с целью изыскания путей использования 1,3-дихлор-2-бутена (I) — многотоннажного побочного продукта производства хлоропренового каучука на базе ацетилена.

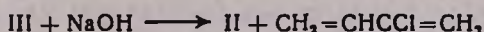


Конечно, целесообразнее всего было дегидрохлорировать I в хлоропрен. Однако, согласно литературным данным, для этого требовались очень жесткие условия, поэтому были начаты исследования по синтезу на базе I ацетиленовых аминов IV.

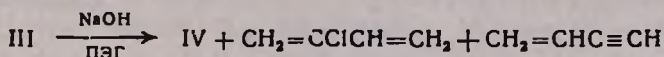


Основным недостатком этого пути синтеза ацетиленовых аминов являлось образование 25—30% четвертичной аммониевой соли III, остающейся в водном слое [5]. Для перевода соли III в амин II нами были изучены следующие реакции: гофмановское расщепление соли III в щелочной среде и термическое алкилирование солями III ароматических аминов.

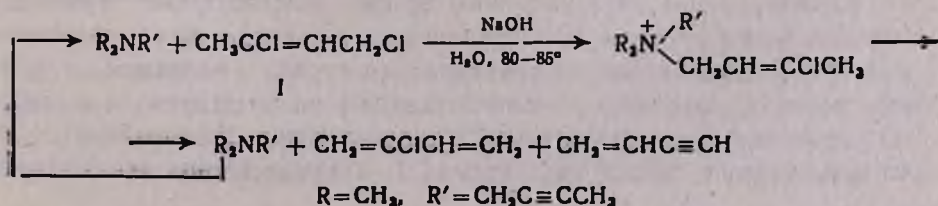
Предполагалось, что при щелочном расщеплении III отщепится хлоропрен с образованием II.



Для одновременного дегидрохлорирования II в IV реакцию проводили в полиэтиленгликоле. Однако, к нашему изумлению, основным неаминным продуктом реакции оказался винилацетилен, а не хлоропрен.



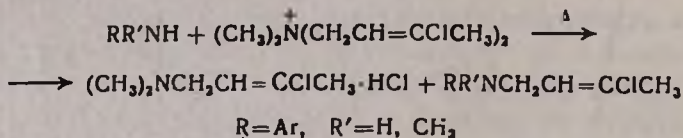
Картина не изменилась при проведении реакции в водной среде. Таким образом, совершенно случайно был найден путь синтеза IV в одной операции с количественным использованием исходного диалкиламина [6]. Далее, ввиду того, что амин IV исключительно быстро присоединяет I с повторным образованием четвертичной аммониевой соли, нам удалось на основе этой реакции разработать оригинальный способ дегидрохлорирования I под действием водной щелочи в присутствии каталитического количества третичного амина [7] по схеме:



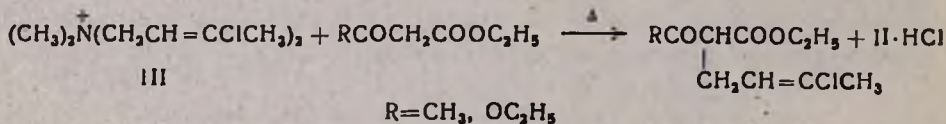
В качестве третичного амина фигурировал диметил-2-бутиламин (IV, $R=CH_3$). Температура кипения последнего значительно выше температуры кипения хлоропрена, кроме того, постоянно имея небольшой избыток I, можно полностью исключить возможность потери амина с парами винилацетилена и хлоропрена. Общий выход хлоропрена и винилацетилена почти количественный.

Таким образом, гофмановское расщепление гидроокисей четырехзамещенного аммония [8] в год столетия своего открытия (1951 г) легло в основу каталитического дегидрохлорирования водной щелочью в присутствии третичного амина.

Вторая реакция—алкилирование ароматических аминов солями III также привела к интересным результатам. Соли III оказались эффективными алкилирующими агентами [9—11] и не уступали применяемой ранее с аналогичной целью соли диметилбензилфениламмония [12, 13]. Так, хлористый диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммоний с анилином и его гомологами образует соответствующие (3-хлор-2-бутенил)ариламины с высокими выходами: с анилином—80, с *о*-толуидином—95, с *п*-толуидином—96, с метиланилином—97 [9], *м*-толуидином—90 [10], с α - и β -нафтиламинами—90% [11].



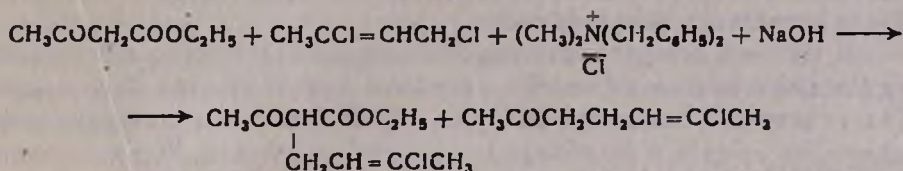
Эти результаты позволяли надеяться, что хлористый диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммоний окажется способным и к C-алкилированию соединений с протоноподвижным водородным атомом. И действительно, в результате нагревания с этой солью фенилацетилена, малонового и ацетоуксусного эфиров были получены продукты C-алкилирования [4].



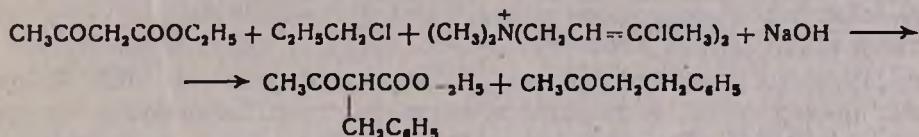
Предполагая, что и в водно-щелочной среде произойдет алкилирование, провели алкилирование ацетоуксусного эфира в присутствии каталитического количества III с добавлением необходимого количества I в расчете на то, что образующаяся хлористоводородная соль амина II в щелочной среде нейтрализуется с освобождением амина II, который быстро соединится с I, повторно образуя соль III. Таким образом, надеялись, что амин II будет играть роль передатчика 3-хлор-2-бутенильной группы.

Алкилирование ацетоуксусного эфира действительно произошло. Хорошо алкилировался и ацетилацетон, несколько хуже—малоновый эфир [4]. Однако проверка показала, что группы, входящие в состав аммониевого комплекса, в алкилировании не участвуют, алкилирующим является лишь добавляемый алкилгалогенид. Установлено это было в результате следующих опытов: 1. взаимодействие эквимольных

количеств ацетоуксусного эфира, хлористого диметилдibenзиламмония и щелочи; 2. взаимодействие эквимольных количеств ацетоуксусного эфира, 1,3-дихлор-2-бутена, хлористого диметилдibenзиламмония и щелочи; 3. взаимодействие эквимольных количеств ацетоуксусного эфира, хлористого бензила, хлористого диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония и щелочи. В первом случае в отсутствие алкилгалогенида алкилирования не произошло; во втором—образовался 3-хлор-2-бутенилацетоуксусный эфир и продукт его расщепления 6-хлор-3-гептен-2-он.

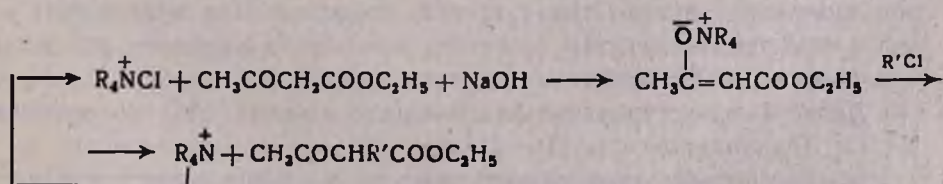


В третьем случае образовался бензилацетоуксусный эфир и продукт его расщепления бензилацетон.



Таким образом, первоначально предполагаемый механизм реакции, побудивший начать эти исследования, оказался неправильным, однако привел к открытию каталитического действия солей четырехзамещенного аммония в реакциях алкилирования органических элемент-Н кислот [4].

Кнунианцем было показано, что алкилирование ацетоуксусного эфира диалкилсульфатами можно проводить в водной среде [14]. Поэтому был поставлен опыт алкилирования ацетоуксусного эфира в водно-щелочной среде в отсутствие третичного амина. Продукт алкилирования образовался с 18% выходом. Резкая разница в выходах ясно указывала на каталитическое влияние солей четырехзамещенного аммония [4]. Одним из нас было высказано предположение, что четвертичная аммониевая соль в щелочной среде образует тетраалкиламмониевое производное алкилируемого соединения, которое, аналогично натриевым производным, вступает в реакцию с алкилгалогенидом [4].



С целью выяснения влияния природы третичного амина-катализатора на выход продукта алкилирования вместо диметил-3-хлор-2-бутениламина, очень легко реагирующего с 1,3-дихлор-2-бутеном, были взяты триэтиламин, реагирующий значительно медленнее, диметиланилин, очень трудно реагирующий с 1,3-дихлор-2-бутеном, и три(3-хлор-2-бу-

тенил)амин, не образующий четвертичной соли в заметных количествах даже при продолжительном стоянии с 1,3-дихлор-2-бутеном. Выходы 3-хлор-2-бутенилацетоуксусного эфира при замене диметил-3-хлор-2-бутениламина этими аминами оказались хуже, но разница была не такая значительная, как это можно было ожидать [15]. По-видимому, даже совсем небольшие количества четвертичных аммониевых солей уже заметным образом влияют на алкилирование. Действительно, когда берется дифенил-3-хлор-2-бутениламин [16], не образующий четвертичной соли, выход хлорбутенилацетоуксусного эфира оказывается таким, как в отсутствие катализатора.

В поисках литературных указаний на каталитическое действие четвертичных аммониевых солей на реакцию алкилирования было найдено уже упомянутое сообщение Жарруса [3]. В ходе работ, имеющих целью получение эфиров и производных цианистого бензила, Жаррус обратил внимание на то, что N,N-диметил- и N,N-диэтил-2-хлорэтиламина под действием концентрированного раствора щелочи особенно легко взаимодействуют с первичными и вторичными спиртами, образуя эфиры. Для выяснения роли третичного амина в этой реакции им было изучено действие триэтиламина и диизопропилэтиламина на образование эфиров и производных цианистого бензила. Диизопропилэтиламин был выбран как пример амина, не дающего четвертичной соли. Выяснилось, что присутствие последнего никак не влияет, напротив, присутствие триэтиламина позволило конденсировать хлористый бензил с цианистым бензилом на холоду и с циклогексаноном при 55°. В тех же условиях, но в отсутствие триэтиламина, продуктов конденсации практически не образовалось. Жаррусом было высказано предположение, что в этих условиях в качестве промежуточного соединения образуются органические производные тетраалкиламмония, аналогичные выделенным Шленком и Гольцем [17], и что их исключительной реакционной способностью объясняются наблюдаемые реакции. Образование в водно-щелочной среде органических производных тетраалкиламмония, аналогичных выделенным Шленком и Гольцем, казалось нам маловероятным и непонятным в результате каких реакций из третичного амина, галогенного алкила, спирта и водной щелочи можно представить образование таких производных. К сожалению, Жаррус ограничился только этим единственным сообщением в докладах французской Академии наук [3].

В качестве алкилирующих агентов применялись и насыщенные алкилгалогениды—метил-, этил-, пропил- и другие. И в этом случае наличие четырехзамещенного аммония значительно улучшает выход алкилацетоуксусного эфира.

Далее было установлено благотворное влияние ЧАС и в реакциях N-, O-, S-алкилирования [18—21].

На примере анилина, *o*-толуидина, *o*-, *m*-, *p*-анизидинов, *p*-фенэтидина, α - и β -нафтиламинов, ацетанилида, фенацетина и галогенных алкилов—1,3-дихлор-2-бутена и хлористого бензила было установлено, что при одинаковой продолжительности реакции выход алкилированного продукта в опытах, проведенных в присутствии каталитических количеств ЧАС, составляет 60—80%, что, в среднем, в 2 раза выше, чем в

контрольных опытах, проведенных в отсутствие ЧАС (20—37%). Отдельным опытом на примере *о*-толуидина было показано, что выход алкилированного продукта в отсутствие катализатора остается все же низким, даже при увеличении продолжительности реакции в 2—3 раза. Было показано, что раствор едкой щелочи можно заменить раствором соды [18].

Дальнейшие исследования в этой области проводились совместно с Инджикян. Опыты по алкилированию ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 1 *н* растворов гидроокисей тетраметил- (I), триметилфенил- (II) и диметилдибензиламмония (III) показали, что едкое кали можно заменить гидроокисями тетраалкиламмония [19]. Наилучшие результаты были получены в случае гидроокиси диметилдибензиламмония.

Таблица 1

Результаты алкилирования 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 1 *н* раствора гидроокиси III, а также 1 и 10 *н* растворов едкого кали в отсутствие и в присутствии хлористого III [19]

Алкилируемое соединение	Выходы моно- (диалкилирования), %				
	1 <i>н</i> гидро- окись III	1 <i>н</i> КОН	1 <i>н</i> КОН + хлори- стый III	10 <i>н</i> КОН	10 <i>н</i> КОН + хлори- стый III
Ацетилацетон	63 (7)	50 (0)	55,8 (0)	45 (0)	53,6 (11,2)
Ацетоуксусный эфир	53 (15,5)	19 (0)	31 (0)	42 (0)	56,6 (17,7)
Фенол	56,3 (14,7)	40 (10)	47 (24,3)	30,6 (47)	46,5 (21)
Бензиловый спирт	52,4	5,8	42,5	40,0	63,8
Этиланилин	36	31,9	—	—	52,8
<i>о</i> -Толуидин	31,9	31,1	41,9	42,3	59,5

Как видно из данных табл. 1, повышение концентрации щелочи, а также катализ катионами тетраалкиламмония особенно ярко сказываются на алкилировании бензинового спирта.

В случае фенола наряду с моноалкилированным продуктом, являющимся исключительно продуктом *О*-алкилирования, образуется и продукт диалкилирования—3-хлор-2-бутениловый эфир *п*-3-хлор-2-бутенил-фенола. При переходе от 1 *н* щелочи к 10 *н* в отсутствие катализатора выход диалкилирования фенола повышается; при наличии катализатора повышение концентрации на результатах не сказывается.

На примере алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 10, 5 и 1 *н* растворов едкого кали и натра и 5 *н* растворов гидроокисей лития и тетраметиламмония было показано, что на выход алкилированного продукта влияют как природа щелочи, так и ее концентрация [19] (табл. 2).

При переходе от 10 *н* щелочи к 5 *н* выход резко падает, дальнейшее разбавление не так сильно сказывается на выходе. На выход алкилированного продукта положительно влияют соли щелочных металлов. Так, например, под действием 5 *н* раствора едкого кали с добавлением эквивалентного количества хлористых солей калия, натрия и лития были получены продукты алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-

-бутеном со следующими выходами: 28,6; 29,6; 34,1%, соответственно. Наилучший выход получен при добавлении хлористого лития, приближаясь к выходу под действием 5 н раствора гидроокиси лития (36, 1%). В согласии с этими результатами находятся и данные табл. 3, показывающие, что выход продукта алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии каталитических количеств хлористого диметилдибензиламмония существенно не зависит от природы взятой щелочи.

Таблица 2

Результаты алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном под действием оснований

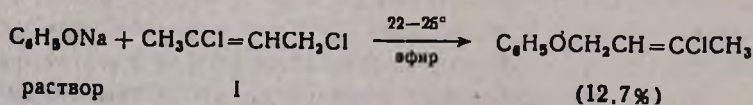
Гидроокись и ее концентрация	KOH			NaOH			LiOH	(CH ₃) ₂ N ⁺ OH ⁻
	10 н	5 н	1 н	10 н	5 н	1 н	5 н	5 н
Выходы, %	42	21,6	19	45	24,7	19	36,1	23,7

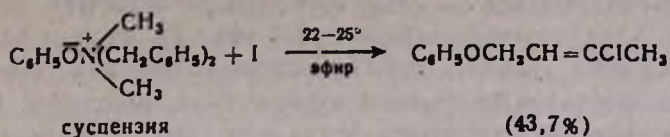
Таблица 3

Алкилирование ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 5 н растворов оснований в присутствии каталитического количества хлористой соли III [19]

Взятая щелочь	KOH	NaOH	LiOH	(CH ₃) ₂ N ⁺ OH ⁻
Выходы продуктов моно- диалкилирования, %	62,6 10,7	60,0 14,3	59,0 2,3	60,0 8,0

Чтобы удостовериться в специфическом каталитическом действии тетраалкиламмониевого производного элемент-Н кислоты на ее алкилирование галондными алкилами, были специально получены: диметилдибензил аммоний фенолят по методу [22] с небольшими изменениями и натрий фенолят. Фенолят диметилдибензиламмония, в отличие от фенолята натрия, не растворяется в эфире. Здесь имеется аналогия с растворимостью тетраалкиламмониевых и металлических энولات дифенилпропиомезитилена в эфире [23]. Далее, полученные производные были подвергнуты алкилированию 1,3-дихлор-2-бутеном в эфирной среде. Несмотря на то, что тетраалкиламмоний фенолят, в отличие от натрий фенолята, не растворялся в эфире и брался в реакцию в виде эфирной суспензии, выход 3-хлор-2-бутенильного эфира фенола оказался намного выше (43, 7%), чем в случае натрий фенолята (12, 7%). Эти опыты [19] ясно указывают на преимущества тетраалкиламмониевых производных перед производными щелочных металлов в реакциях алкилирования галондными алкилами.





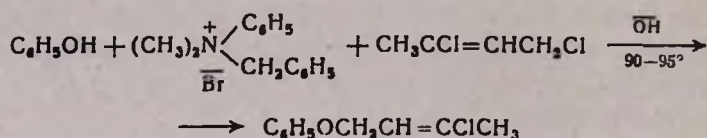
Результаты этих давно поставленных экспериментов противоречат распространенному в настоящее время мнению, согласно которому основная роль тетрааммониевого катиона заключается в образовании с анионом алкилируемого соединения растворимой в органической фазе ионной пары, которая из водного слоя переходит в органический, где и происходит алкилирование. Нам казалось тогда и в настоящее время кажется, что реакция в основном происходит в водной фазе. Органической фазе мы приписывали роль растворителя для нестойких в водно-щелочной среде компонентов с постепенной подачей их в водный слой по мере их расходования в процессе реакции. Наши представления об этом исключительно интересном катализе далеки от полноты и ясности. Имея в виду комплексообразующие свойства ЧАС, вероятно, нельзя исключить и возможность наличия некоторого взаимодействия между ЧАС и алкилгалогенидом. Возможно, повышение скорости щелочного гидролиза 1,3-дихлор-2-бутена, наблюдаемое в присутствии солей четырехзамещенного аммония [21], связано с наличием такого содействия со стороны ЧАС на алкилгалогенид.

Используемые нами соли четырехзамещенного аммония—диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммоний, диметилдобензил-, тетраметил-, триметилфениламмоний—не способны сами алкилировать в водно-щелочной среде при 90—95°; и не удивительно, что при наличии в реакционной смеси алкилгалогенида происходит алкилирование именно этим последним.

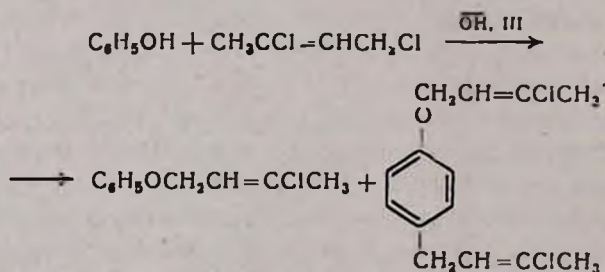
Как известно, наличие фенильной группы в аммониевом комплексе облегчает реакцию термического расщепления последнего [24, 25]. Это влияние фенильной группы наблюдалось и при концентрировании спиртовых растворов гидроокисей диметилфенилбензил- и диметилдобензил-аммония при комнатной температуре. В этих условиях диметилбензилфениламмоний полностью расщепился с образованием диметиланилина, а диметилдобензиламмоний не подвергся изменению. Это указывало на возможность алкилирования бромистым диметилбензилфениламмонием в водно-щелочной среде. И действительно, при нагревании фенола с бромистым диметилбензилфениламмонием в водно-щелочной среде на кипящей водяной бане за 25 мин образуется продукт алкилирования с 41,3% выходом, а за 2 ч—с выходом 60%. По сути дела, это чуть видоизмененный опыт Порай-Кошица [12] по получению бензилового эфира перегонкой водяным паром раствора эквимольных количеств фенолята натрия и хлористого диметилфенилбензиламмония (лейкотропа).

В аналогичных условиях хлористый диметилдобензиламмоний с фенолом не реагирует. Алкилирование происходит только после некоторого концентрирования реакционной смеси отгонкой части воды при 110—115°. Алкилировать ацетоуксусный эфир в водно-щелочной среде не удастся ни хлористым диметилдобензиламмонием, ни бромистым диметилбензил-

фениламмонием; получают лишь продукты расщепления ацетоуксусного эфира. Алкилировать ацетоуксусный эфир бромистым диметилбензилфениламмонием удалось при 6-часовом нагревании эквимолярной смеси обоих продуктов на кипящей водяной бане, выход 30% [21]. Полное расщепление ацетоуксусного эфира при его нагревании в водно-щелочной среде с бромистым диметилбензилфениламмонием и образование продуктов алкилирования в аналогичных условиях при наличии алкилгалогенида [4, 19] явно свидетельствуют о том, что по своей скорости реакция алкилирования галоидными алкилами намного превосходит не только реакцию алкилирования четвертичными аммониевыми солями, но и реакцию расщепления ацетоуксусного эфира водной щелочью. Все это указывало на то, что и в случае устойчивого в щелочной среде алкилируемого соединения не удастся алкилировать бромистым диметилбензилфениламмонием в присутствии галоидного алкила. И действительно, при нагревании фенола с эквимолярной смесью бромистого диметилбензилфенилмония, 1,3-дихлор-2-бутена и водной щелочи на кипящей водяной бане был получен только продукт алкилирования 1,3-дихлор-2-бутеном [21].

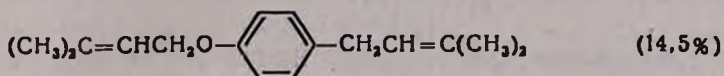
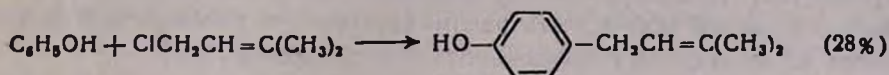


Интересно отметить, что в присутствии эквимолярного количества четвертичной аммониевой соли, в отличие от алкилирования фенола тем же 1,3-дихлор-2-бутеном, но в присутствии лишь каталитического количества четвертичной аммониевой соли [19], реакция не сопровождается алкилированием в ядро и приводит почти исключительно к продукту О-алкилирования. Выход эфира фенола за 25 мин 52%, продукта диалкилирования — не более 1%. Это согласуется с наблюдением [19], что наличие ЧАС повышает выход О-алкилированного продукта.



Возможность образования диалкилированного продукта в результате алкилирования в ядро первоначально образующегося 3-хлор-2-бутенилового эфира или О-алкилирования продукта его перегруппировки исключается опытами, показывающими устойчивость 3-хлор-2-бутенилового эфира в условиях реакции как при добавлении 1,3-дихлор-2-бутена, так и в его отсутствие. Остается предположить, что он образуется в результате непосредственного С-алкилирования с последующим О-алкилированием. Отсутствие промежуточного продукта С-алкилирования обус-

ловлено, по-видимому, его большей реакционной способностью по сравнению с фенолом. Интересно, что, изменив порядок прибавления компонентов, а именно, прибавляя 1,3-дихлор-2-бутен к раствору фенола в водной щелочи, можно наряду с эфиром фенола выделить с небольшим выходом (11%) и *n*-(3-хлор-2-бутенил)фенол. Аналогичные результаты получаются и при алкилировании фенола 1-хлор-3-метил-2-бутеном [21].



Из данных табл. 4 видно, что наличие каталитических количеств аммониевых солей влияет не столько на общий выход продуктов алкилирования в водно-щелочной среде, сколько на соотношение выходов продуктов С- и О-алкилирования, сильно повышая выход последнего [20].

Таблица 4

Выход продуктов алкилирования фенола 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 10 н раствора едкого кали за 25 мин при 90–95° в отсутствие и в присутствии солей III и IV [20]

Выходы продуктов алкилирования, %	При эквимольном количестве компонентов			При двойном молярном количестве ДХБ и щелочи		
	—	+III	+IV	—	+III	+IV
Моно-	30,6	46,5	67	46	78,6	80,5
ди-	23,5	11	7,6	25	11,2	12,8

При алкилировании ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном наряду с моноалкилированным продуктом образуется и диалкилированный, представляющий собой исключительно продукт С-алкилирования; при кипячении со спиртовым раствором едкого кали полностью превращается в ди(3-хлор-2-бутенил)уксусную кислоту [20]. Присутствие в реакционной смеси каталитических количеств хлористого диметилдбензиламмония (III) благотворно влияет и на алкилирование этилмеркаптана и тиофенола [20] (табл. 5).

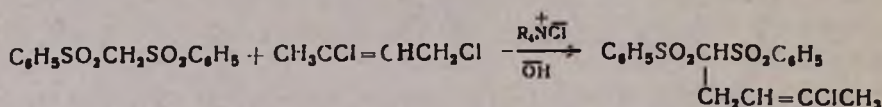
Таблица 5

Алкилирование под действием 5 н раствора едкого кали в присутствии и в отсутствие соли III за 5 мин

Алкилируемое соединение в присутствии и в отсутствие соли III	Температура, °С	Выходы, %
Этилмеркаптан —	90–95	37,3
Этилмеркаптан + (III)	90–95	68,7
Тиофенол —	40	61,0
Тиофенол + (III)	40	86,0

В качестве единственного продукта реакции при алкилировании тиофенола образуется 3-хлор-2-бутенилфенилсульфид.

Влияние соли III замечено и при алкилировании ди(фенилсульфонил)метана 1,3-дихлор-2-бутеном. Выход моноалкилированного продукта--(3-хлор-2-бутенил)ди(фенилсульфонил)метана в присутствии III при 90—95° за 25 мин составляет 94,1%. Как известно, реакция алкилирования β-дисульфонов приводит к образованию диалкилированных продуктов [26]. Алкилирование в водно-щелочной среде в присутствии аммониевых солей может быть рекомендовано как удобный способ получения моноалкильных производных β-дисульфонов [20].



В табл. 6 приведены примеры N-алкилирования галоидными алкилами в присутствии каталитического количества хлористого диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония в водно-щелочной среде при 90—95° за 25 мин [21, 27].

Таблица 6
Результаты N-алкилирования аминов галоидными алкилами

Исходный амин	Алкилгалогенид	Выход, %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	72,0
	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	80,0
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	90,0
	$\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	60,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	72,0
	$\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	81,5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	83,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	60,0
CH_3NH_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	54,0
.	.	25,0*

* В отсутствие катализатора.

Опыты по алкилированию галоидными алкилами в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств ЧАС хорошо воспроизводятся, разница в выходах не более 1%. Исключение составляют лишь опыты по алкилированию ароматических аминов, где разница иногда достигает 10% и более.

После 20-летнего перерыва (1959—1978) по инициативе Торосьяна в нашей лаборатории возобновились исследования в области алкилирования органических элемент-Н кислот в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей.

Как уже указывалось, при алкилировании фенола 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии ЧАС выход диалкилированного продукта фенола резко падает. Естественно было ожидать, что в случае менее активного алкилгалогенида алкилирование в ядро будет еще меньше. И действительно, при алкилировании фенола бромистым амилом образуется только продукт О-алкилирования [28]. Хорошее соответствие данных по выходам алкилирования и количествам образовавшегося галонда свидетельствует о том, что гидролиз бромистого амила практически не имеет места. Влияние природы катализатора на алкилирование фенола бромистым амилом изучалось на примере восьми ЧАС [28]. Наилучшие результаты получены при использовании бромистого диметилбензилниламмония и катамина АБ (выходы 96—98%).

Алкилирование фенола бромистым амилом в присутствии ЧАС на основе N-(л-винилбензил)пиперидина и его сополимеров со стиролом и л-дивинилбензолом [29] показало, что мономерные соли более эффективны (53—71%), чем полимерные (34—42%).

В реакции алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном [30] эффективными оказались хлористый диметилдобензиламмоний (выход моноалкилирования 56, ди- 18%) и катамин АБ (моно- 66%, ди- 10%). На примере катамина АБ установлено, что повышение температуры реакции незначительно увеличивает выход. Оно больше действует на соотношение моно- и диалкилирования, увеличивая выход моноалкилирования. Так, при 30° выход моноалкилированного продукта 11, а ди- 35%, при 60° моно- 48, ди- 18%, при 90° моно- 66, ди- 10% [30].

Алкилирование ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии полниаммониевых солей приводит в основном к образованию диалкилированного продукта (32—45%), моноалкилированного лишь 3—4%. В присутствии двойного молярного количества 1,3-дихлор-2-бутена выход продукта диалкилирования 65% [31].

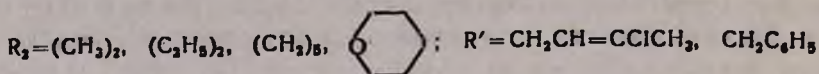
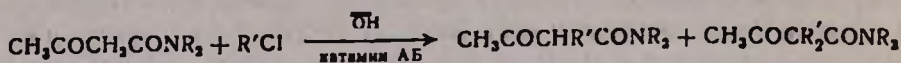
Изучалось алкилирование ацетоуксусного эфира под действием твердых щелочных агентов—поташа и порошка едкого кали в присутствии хлористого триэтилбензиламмония [32]. При этом благотворное влияние оказывает добавление к реакционной смеси толлуола или бензола. При использовании едкого кали основным продуктом является ди(3-хлор-2-бутенил)ацетоуксусный эфир (20—43%), монозамещенного продукта образуется 15—17%.

При использовании поташа наблюдается обратная картина: монозамещенного продукта образуется 36—48%, а дизамещенного—15%.

Изучается возможность алкилирования АУЭ электрохимическим методом [33]. Из нижеприведенных данных по выходу продуктов алкилирования АУЭ 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 1 н водного раствора едкого кали [а) в отсутствие катализатора (19%); б) в отсутствие катализатора, электрохимическим методом (29,3); в) в присутствии катамина АБ (49,0%); г) в присутствии катамина АБ, электрохимическим методом (61%)] видно, что при проведении реакции электрохимическим методом выход продуктов заметно повышается.

Изучалось также алкилирование амидов ацетоуксусной кислоты. Интерес к этому вызван, в частности, и тем, что амиды ацетоуксусной

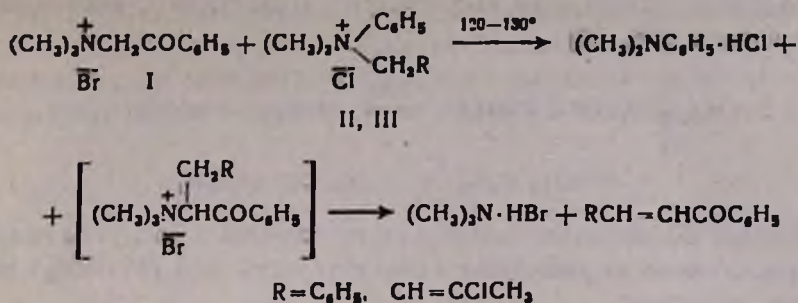
кислоты и их производные обладают высокой противомикробной активностью. Алкилирование амидов I—IV проводили в присутствии катамина АБ. В качестве алкилирующих агентов применялись хлористый бензил и 1,3-дихлор-2-бутен [34].



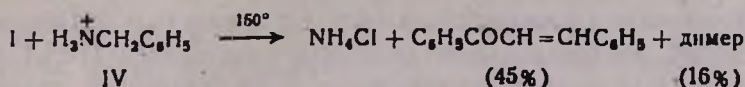
При этом образуются лишь продукты С-алкилирования, в основном, моно- (65—75%). Продукты диалкилирования образуются лишь в случае 1,3-дихлор-2-бутена, и то с невысокими выходами. В отличие от этого в суперосновной среде (ДМСО, КОН) образуется диалкилированный продукт [34]. Наряду с реакцией алкилирования имеет место незначительный щелочной гидролиз исходных и алкилированных амидов. В аналогичных условиях в отсутствие алкилирующего агента исходные амиды гидролизуются на 50%.

В литературе нам не удалось найти работ по использованию в качестве С-Н кислот самих четвертичных аммониевых солей. Имеются многочисленные исследования по внутримолекулярному алкилированию в четвертичных аммониевых основаниях, строение которых допускает такую возможность. Примерами внутримолекулярного С-алкилирования являются давно открытые и широко изучаемые по настоящее время перегруппировки Стивенса и Соммеле.

Исследования по межмолекулярному алкилированию четвертичной аммониевой соли четвертичной аммониевой солью, по-видимому, отсутствуют. В свое время для того, чтобы установить внутримолекулярный характер открытой им реакции, Стивенс подвергнул перегруппировке смесь двух четвертичных аммониевых солей, каждая из которых способна подвергаться перегруппировке. Отсутствием смешанного продукта перегруппировки был подтвержден внутримолекулярный характер реакции [35]. Этот эксперимент, подтверждая внутримолекулярный механизм перегруппировки Стивенса, не исключал возможность межмолекулярного С-алкилирования аммониевых солей в тех случаях, когда внутримолекулярный механизм если и не исключается, то во всяком случае затруднен. Сначала нами была изучена возможность межмолекулярного термического С-алкилирования четвертичной аммониевой соли четвертичной аммониевой солью [36—38]. В качестве алкилируемой соли был выбран бромистый триметилфенацетиламмоний (I), а в качестве алкилирующих солей—хлористые диметилбензилфениламмоний (II), диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)- (III) и бензиламмоний (IV). В результате 3-часового нагревания смеси солей I с II и III были получены бензилдвенацетофенон (халкон) с выходов 40%, наряду с димером халкона (12%), и 3-хлоркритилиденацетофенон (37%), наряду с его полимером (17%), соответственно [36].

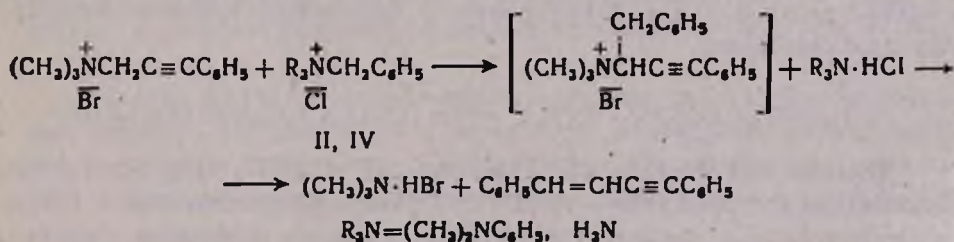


Для алкилирования солью IV потребовалась более высокая температура (150°). Выходы указаны на схеме [36]:

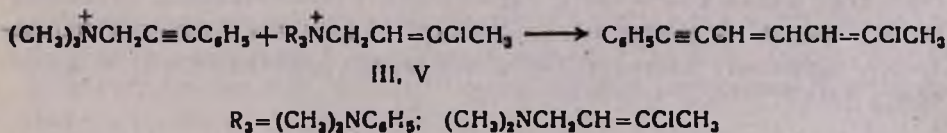


Как видно из приведенных данных, продукты алкилирования в условиях реакции подвергаются β-отщеплению с образованием α-непредельных кетонов.

Аналогичным путем был алкилирован и бромистый триметил-3-фенилпропаргиламмоний солями II, III, IV и диметилди(3-хлор-2-бутенил)-аммонием (V). В условиях реакции продукты алкилирования солями II и IV расщепляются с образованием 1,4-дифенилвинилацетилена с выходом 42 и 62%, соответственно.



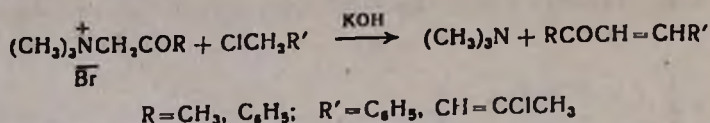
Конечным продуктом алкилирования солями III и V является 1-фенил-6-хлоргептин-1-диен-3,5 с выходом 5 и 18%, соответственно [38].



Таким образом, было показано, что в реакциях термического алкилирования четвертичными солями аммония в роли СН-кислоты может выступать и ЧАС.

Далее было показано, что и в водно-щелочной среде в роли СН-кислоты можно использовать ЧАС и алкилировать ее галогидными алкилами. Следовало ожидать, что и в этом случае вслед за алкилированием последует β-отщепление. И действительно, в результате нагревания в течение 1 ч на кипящей водяной бане смеси эквимольных количеств ЧАС и алкилгалогенида с двойным молярным количеством 40% вод-

ного раствора едкого кали были получены продукты С-алкилирования-расщепления [38, 39].



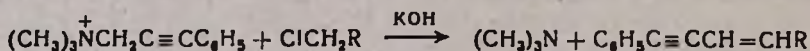
Наряду с основными продуктами образуются и продукты гидролиза алкилгалогенида, не вошедшая в реакцию часть соли (35—50%) возвращается обратно.

Как халкон, так и бензальацетон имеют *цис*-конфигурацию. Выходы ниже, чем при термическом алкилировании солями аммония в безводной среде в отсутствие щелочи.

В результате взаимодействия соли I с хлористым бензилом в присутствии 40% раствора едкого кали получены халкон (40%) и димер халкона (8,7%). В аналогичном опыте с 4% раствором едкого кали, насыщенным хлористым калием, выход халкона составляет 53%. В опыте с порошком едкого кали выход халкона 50%, в суперосновной среде (ДМСО, КОН)—56,9%. Наряду с халконом образуются бензиловый спирт и дибензиловый эфир [40].

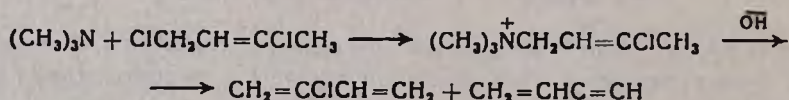
Взаимодействие с хлористым бензилом приводит к образованию бензилиденацетона с выходом 27%, а с 1,3-дихлор-2-бутеном выход 3-хлоркrotилиденацетона 16,7% [39].

Аналогичным путем хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде алкилирован и бромистый триметил-3-фенилпропаргиламмоний.



Выходы при $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ 40—42%, при $\text{CH}=\text{CClCH}_3$ 41%. Как видно, алкилирование бромистого триметил-3-фенилпропаргиламмония 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде приводит к лучшим выходам, чем его термическое алкилирование солями III и V [38].

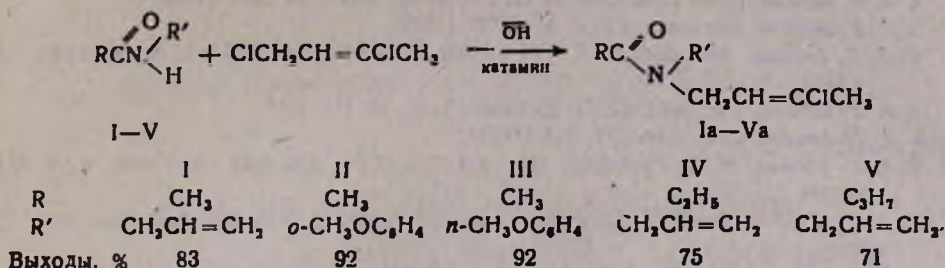
Наряду с основным продуктом имеет место образование продуктов гидролиза алкилгалогенида с дальнейшим алкилированием образовавшегося спирта. В случае алкилирования 1,3-дихлор-2-бутеном наблюдается выделение незначительных количеств винилацетилена и хлоропрена [38].



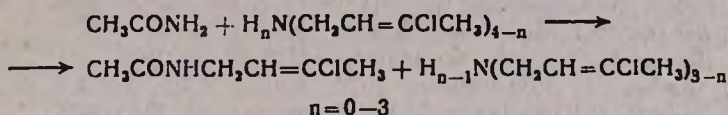
Алкилирование можно проводить и в разбавленном водном растворе едкого кали (0,6 н), насыщенном хлористым калием. В этих условиях выделения винилацетилена не наблюдается.

Как уже указывалось, монозамещенные ацетамиды (ацетанилид, фенацетин) успешно алкилируются 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде в присутствии ЧАС [18]. В продолжение этих исследований с

целью получения дизамещенных производных карбоновых кислот, обладающих антикоррозийной активностью, были алкилированы монозамещенные амиды уксусной, пропионовой и масляной кислот (I—V) 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии катамипа АБ [41].



Попытка алкилировать в этих условиях ацетамид не увенчалась успехом, т. к. имеет место гидролиз. Естественно было ожидать положительных результатов при термическом алкилировании солями аммония [42]. В качестве алкилирующих были выбраны соли аммония, содержащие от одного до четырех 3-хлор-2-бутенильных групп.

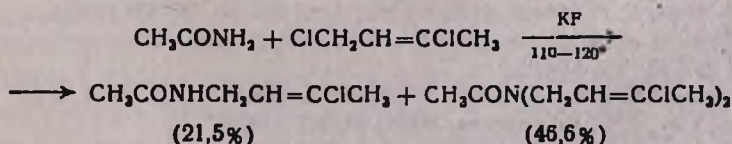


Во всех случаях имеет место образование N-3-хлор-2-бутенилацетамида. При $n=0$ выход 62%, при $n=1$ и 2 выходы невысокие—15—20%, что связано с побочной реакцией отщепления хлоропрена [43]. При $n=3$ выход 85%.

Реакция Гейлета-Илиона (взаимодействие гидрохлоридов первичных аминов с амидами [44]) в литературе рассматривается как ацилирование аминов амидами карбоновых кислот. Исследованиями показано [42], что ее правильнее рассматривать как алкилирование амидов солями алкиламмония.

Можно было ожидать успеха и при алкилировании под действием твердых щелочных агентов [45]. И действительно, в результате направленного ацетамида с 1,3-дихлор-2-бутеном или хлористым бензилом в присутствии поташа или порошкообразного едкого кали и каталитических количеств хлористого триэтилбензиламмония (ТЭБА) были получены соответствующие N-моно- и N,N-дизамещенные ацетамиды. Выходы продуктов оказались невысокими [32].

Алкилировать ацетамид удастся при использовании в качестве основного агента безводного фтористого калия [46].



Некоторые из полученных моно- и дизамещенных амидов, содержащих 1,3-дихлор-2-бутенильную группу, являются хорошими ингибиторами кислотной коррозии металлов [47, 48].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
2. Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, Арм. хим. ж., 34, 351 (1981).
3. J. Jarrouisse, С. г., 232С, 1424 (1951).
4. А. Т. Бабалян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
5. А. Т. Бабалян, Авт. свид. СССР № 12780 (1949).
6. А. Т. Бабалян, Авт. свид. СССР № 196803 (заяв. 10. III. 1951 г.), Бюлл. изобр. 12 (1967).
7. А. Т. Бабалян, Авт. свид. СССР № 14048, Заяв. 19. III. 1951.
8. А. Hofmann, Lieb. Ann., 78, 253 (1851).
9. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат. ест. техн. н., 3, 563 (1950).
10. А. Т. Бабалян, Нина П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат. ест. техн. н. 6, 73 (1953).
11. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Сб. статей ЖОХ, том I, 66 (1953).
12. А. Е. Порай-Кошиц, студ. А. Ф. Максимов, ЖРХО, 43, 673 (1911).
13. А. Е. Порай-Кошиц, Тр. Ленинградского хим.-тех. инст., 1, 7 (1934).
14. Н. Л. Кнуляц, ЖОХ, 17, 2853 (1937).
15. Отчет ИОХ за 1953 г, стр. 40—41.
16. А. Т. Бабалян, Н. Г. Вартамян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат. ест. тех. н., 5, 39 (1952).
17. W. Schlenk, J. Holts, Ber., 49, 603 (1916).
18. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат. ест. техн. н., 8, 81 (1955).
19. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
20. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).
21. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Т. А. Азизян, ДАН Арм.ССР, 31, 79 (1960).
22. D. S. Tarbell, J. R. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 65, 233 (1943).
23. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 429.
24. E. Wedekind, F. Paschke, Ber., 43, 1303 (1910).
25. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм.ССР, 30, 271 (1960).
26. M. W. Cronyn, J. Am. Chem. Soc., 74, 1225 (1952).
27. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Вартамян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 30, 2263 (1960).
28. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
29. Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, А. Т. Мкртчян, Г. М. Погосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 35, 640 (1982).
30. С. Л. Паравян, Г. С. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
31. Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 432 (1981).
32. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, С. Л. Паравян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 470 (1981).
33. Н. М. Аракелян, Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 888 (1981).
34. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ., 18, 1628 (1982).
35. T. S. Stevens, W. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Thompson, J. Chem. Soc., 1930 2119.
36. А. Т. Бабалян, Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, ДАН Арм.ССР, 70, 179 (1980).
37. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 465 (1981).
38. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 660 (1981).
39. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 34 (1981).
40. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 709 (1981).
41. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Д. Г. Рафаелян, Т. Р. Меликян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 33, 772 (1980).
42. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 228 (1981).
43. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 31, 819 (1961).
44. К. В. Вацура, Г. М. Мищенко, Именные реакции в органической химии, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 139.
45. M. Fedorinski, K. Wojciechowski, Z. Metacez, M. Nakosza, J. Org. Chem., 43, 4682 (1972).

46. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Арм. хим. ж., 34, 436 (1981).
47. С. Б. Антонян, Н. К. Тагмазян, Т. Р. Меликян, Д. Г. Рафаелян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 1025 (1981).
48. С. Б. Антонян, Г. Г. Гекчян, Н. К. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 1027 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 167—173 (1983 г.)

УДК 547.315.2+547.364

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СIX. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННЫМИ И КУМУЛИРОВАННЫМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Ж. А. ЧОБАНЯН, С. А. ВОРСКАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1982

Разработан метод синтеза изоаллосцимена и непредельных соединений с сопряженными и кумулированными кратными связями на основе комплекса Гриньяра, полученного из 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Вопросы синтеза непредельных функционально замещенных соединений на основе реагента Гриньяра, полученного из диеновых хлоридов, были предметом обсуждений наших предыдущих сообщений [1, 2]. В связи с этим определенный интерес представляет вовлечение в круг наших исследований 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена, что позволило бы синтезировать молекулы, содержащие скелет изопрена. С другой стороны, разработанные в литературе методы получения реагента Гриньяра, содержащего 2-метил-1,3-бутадиеновую группировку, на базе труднодоступных 3-метил-4-бром-1,2- и 2-метил-3-бром-бутадиенов оказались мало эффективными и поэтому было исследовано их взаимодействие с ацетальдегидом и винилдиметилхлорсиланом [3, 4].

Наши исследования показали, что 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиен гладко реагирует с магнием в присутствии каталитического количества хлористого цинка и йода в тетрагидрофуране с образованием комплекса Гриньяра I. Далее выяснилось, что последний вступает в реакцию с триметилхлорсиланом, α -хлорэфирам, галогенидами аллильного и бензильного типов в присутствии каталитического количества хлористой меди с образованием продуктов нормального замещения 1,3-диеновых углеводородов II, III, V, VI с хорошими выходами.

Исключение составляет реакция с фурфурилхлоридом, где в отличие от взаимодействия реагента Гриньяра на основе хлоропрена [1] наблюдается также образование продукта с переносом реакционного центра IV. Соотношение IIб и IV составляет 3 : 1 (по ГЖХ и ПМР).