

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.292.26.11

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ  
АЛКИЛИРОВАНИЯ

## XX. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Г. О. ТОРОСЯН, А. Х. НАЗАРЕТЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1982

Показано, что в двухфазной каталитической системе жидкость—жидкость уксусная кислота алкилируется хлористым бензолом и аллилгалогенидами с образованием соответствующих сложных эфиров. Алкилирование уксусной кислоты удобно проводить также в ряде апротонных растворителей с порошкообразным едким кали.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

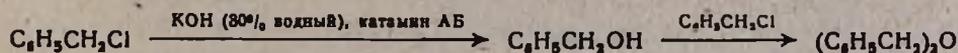
Ранее была показана высокая эффективность катамина АБ в реакциях алкилирования элемент-Н кислот алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе (ДФКС) [1, 2]. Настоящая статья посвящена изучению возможности применения этого катализатора в синтезе сложных эфиров.

Известно, что в некоторых случаях сложные эфиры удобно получать взаимодействием карбоксилат-анионов с алкилгалогенидами в присутствии каталитических количеств третичных аминов [3, 4]. Установлено, что при этом образование сложного эфира катализируется солью аммония, образующейся в реакционной смеси из амина и алкилгалогенида [5].

В последнее время появился ряд работ по синтезу сложных эфиров в условиях ДФКС [6—8]. Во всех указанных работах проводится алкилирование карбоксилат-анионов в ДФКС твердая фаза—жидкость.

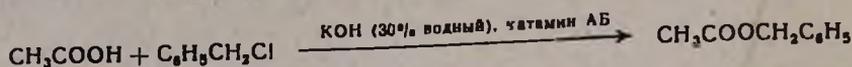
В настоящем сообщении изучено алкилирование уксусной кислоты в ДФКС жидкость—жидкость в присутствии катамина АБ, а также в апротонных растворителях в присутствии порошкообразного едкого кали.

Реакция с хлористым бензолом осуществлена его прикапыванием к смеси уксусной кислоты, катамина АБ и щелочи. Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что двойной молярный избыток щелочи, обычно применяемый при алкилировании элемент-Н кислот [1, 2], в этом случае приводит в основном к дибензиловому эфиру, образующемуся в результате гидролиза хлористого бензила с дальнейшим алкилированием.



Следовательно, можно предположить, что скорости гидролиза хлористого бензила и дальнейшего его превращения в дибензиловый эфир

превосходят скорость образования сложного эфира из карбоксилат-аниона и хлористого бензила. Исключительное образование дибензилового эфира наблюдалось при прикапывании водной щелочи к смеси уксусной кислоты с хлористым бензолом. Можно было предположить, что применение эквимолярного количества щелочи, достаточного лишь для анионизирования кислоты, исключит процесс гидролиза. И действительно, при прикапывании хлористого бензила к смеси эквимолярных количеств уксусной кислоты и щелочи в качестве единственного продукта реакции был получен бензилацетат.



Повышение температуры реакционной смеси способствует увеличению выхода бензилацетата (табл. 1).

Исследовано каталитическое действие триэтиламина и пиридина [3] на ход образования бензилацетата (табл. 1). Как и следовало ожидать, образующиеся из этих аминов соли аммония уступают по своей каталитической активности катамину АБ [1].

Таблица 1

Синтез бензилацетата в двухфазной каталитической системе. Катализатор 10 мол. % катамина АБ, 30% водный раствор КОН

Соотношение реагентов уксусная кислота : хлористый бензил : едкое кали	Условия реакции		Выход, %	
	Т, °С	время, ч	бензилацетат	дибензиловый эфир
1:1:1*	90	5	8	—
1:1:1	90	1	49	—
1:1:1	90	3	78	—
1:1:1	90	5	94	—
1:1:2	90	1	1	18
1:1:2	90	3	3	29
1:1:2	90	5	10	43
1:1:2**	90	2	—	41
1:1:1	25	2	24	—
1:1:1	25	4	46	—
1:1:1***	90	1	28	—
1:1:1****	90	1	29	—

\* Без катализатора. \*\* Прикапывание щелочи к смеси реагентов. \*\*\* Катализатор — триэтиламин. \*\*\*\* Катализатор — пиридин.

Исследовано также алкилирование ацетата калия в ДФКС твердая фаза—жидкость с катализатором бромистым тетрабутиламмонием. К смеси ацетата калия с катализатором в апротонном растворителе прикапывался хлористый бензил. Результаты приведены в табл. 2. Алкилирование ацетата незначительно в растворителях, не растворяющих его—хлороформе, диоксане, бензоле, ацетонитриле. Переход к ДМФА и

ДМСО резко увеличивает выход продукта реакции, однако при этом влияние катализатора невелико. Так, в ДМФА при 25° после 2 ч выход бензилацетата с катализатором 86%, без катализатора 81% (ГЖХ).

Таблица 2

Синтез бензилацетата в апротонных растворителях в присутствии порошкообразного едкого кали. Соотношение реагентов уксусная кислота : хлористый бензил : едкое кали, 1 : 1 : 1

Растворитель	Т, °С	Время, ч	Выход бензилацетата, %	
			по перегонке	по ГЖХ
ДМСО	30	2	92	97
ДМФА	25	2	74	81
ДМФА*	25	2	75	86
Диоксан	60	6	—	5
Диоксан*	60	6	20	27
Бензол (хлороформ, ацетонитрил)	60	6	—	следы

\* Катализатор — бромистый тетрабутиламмоний.

Изучено также алкилирование уксусной кислоты аллилгалогенидами. Результаты приведены в табл. 3, из которой видно, что более высокие выходы обеспечиваются при алкилировании йодистым аллилом, при котором имеет место также незначительный гидролиз йодистого аллила в аллиловый спирт.

Таблица 3

Синтез аллилацетатов в двухфазной каталитической системе. Катализатор 10 мол. % катамина АБ, 30% водный раствор КОН, время 2 ч. Соотношение реагентов уксусная кислота : аллилгалогенид : едкое кали, 1 : 1 : 1

Аллилгалогенид	Т, °С	Выход, %	
		аллилацетат	спирт
Хлористый аллил	35	27,0	—
Бромистый аллил	35	45,0	—
"	75	72,0	—
"	100	95,0	—
"	100	36,0*	—
Йодистый аллил	35	44,0	—
"	75	88,0	1,8
"	75	68,0*	—
Бромистый аллил	50	98,0**	—

\* Без катализатора. \*\* В ДМСО с порошкообразным едким кали без катамина АБ.

## Экспериментальная часть

Опыты проводили при молярном соотношении уксусная кислота: алкилгалогенид: щелочь: катализатор, 1:1:1:0,1 и 1:1:2:0,1. Смесь кислоты, щелочи и катализатора интенсивно перемешивали на кипящей водяной бане или при указанных в таблицах температурах, галогенид прикапывали в течение 20 мин (по возможности равномерно). Нагревание продолжали до определенного времени (указано в табл.), реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили над сульфатом магния, эфир отгоняли, а остаток перегоняли (табл. 1, 3).

При проведении реакции в ДФКС твердая фаза—жидкость реакционную смесь промывали водой, экстрагировали эфиром (табл. 2).

Бензилацетат, т. кип. 201—203°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,0563 [9], аллилацетат, т. кип. 96—97°/680 мм,  $d_4^{20}$  0,9138 [9].

### ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳՆԵՐ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

#### XX. ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Ն. ԲՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱԶԱՐԵՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Իրականացված է քաղախաթթվի բարդ եթերների սինթեզը երկֆազ կատալիտիկ սխեմանում: Ցույց է տրված կատամին ԱՔ-ի բարձր կատալիտիկ ակտիվությունը վերը նշված սխեմանում: Քաղախաթթվի ալկիլումը հարմար է իրականացնել նաև ապրոտոն լուծիչներում՝ փոշի կծու կալիումի ներկայությամբ: Վերջին դեպքում կատալիզատորի՝ շորրորդային ամոնիումային աղի, ներկայությունն էական չէ:

### AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

#### XX. SYNTHESIS OF ESTERS

G. O. TOROSSIAN, A. K. NAZARETIAN and A. T. BABAYAN

The synthesis of acetates in two-phase catalytic systems has been realized outlining the high catalytic activity of quaternary ammonium salts in the above mentioned system. The alkylation of acetic acid may be conveniently performed also in aprotic solvents, such as powder potassium hydroxide. The presence of quaternary ammonium salts is not essential in this case.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
2. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 18, 1628 (1982).
3. В. В. Довлатян, Авт. свид. СССР №126689 (1959), Бюлл. изобр. № 5 (1960).
4. R. H. Mills, M. W. Farrar, O. J. Weinkauff, Chem. and Ind., 1962, 2144.
5. H. E. Hennis, L. R. Thompson, J. P. Long, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 7, 96 (1968).
6. G. Lhomoet, M. G. Richaud, P. Maitt, C. r., C290, 445 (1980).
7. W. Szega, Synthesis, 1980, 402.
8. A. Astrid, B. Haka, V. Iorgen, J. Chromat., 196, 225 (1980).
9. Словарь орг. спед., ИЛ М., 1960.