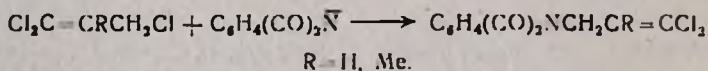


РЕАКЦИЯ ФТАЛИМИДА КАЛИЯ С ХЛОРИДАМИ
ВИНИЛЬНО-АЛЛИЛЬНОГО ТИПАГ. М. ШАХНАЗАРЯН и Л. А. СААКЯН
Ереванский государственный университет

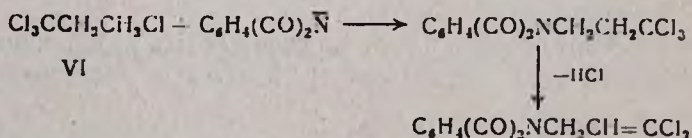
Поступило 7 I 1983

В настоящей работе изучена реакция фталимид-аниона с хлоридами винильно-аллильного типа, в том числе с аллильными изомерами, такими как 1,1,3-трихлор-(I), 3,3,3-трихлор-(II), 1,1,3-трихлор-2-метил-(III), 3,3,3-трихлор-2-метил-пропены (IV) и 1,3-дихлор-2-бутен (V), а также Z- и E-1,3-дихлорпропены. Выбор фталимидного метода обусловлен тем, что дает возможность получить хлор- и дихлораллиламины с сильно защищенной аминной группой. Поскольку реакция Габриэля включает в себя замещение галогена слабо нуклеофильным фталимид-анионом по S_N2 -механизму, интересно было сравнить его с другими нуклеофилами, в случае которых замещение сопровождается переносом реакционного центра [1, 2].

Реакция фталимида калия с I—IV нами изучена в условиях постоянного кипения в растворителях (этанол, диметилформамид) и без них. Показано, что сравнительно лучшие выходы фталимидных производных получаются при проведении реакции без растворителя, при этом II и IV, в отличие от других нуклеофильных реагентов, с фталимид-анионом не реагируют, а их изомеры I и III образуют 1,1-дихлор-3- и 1,1-дихлор-2-метил-3-фталимидпропены, соответственно, с выходами 40—50%.



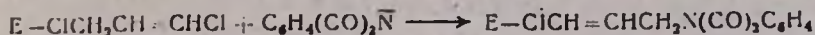
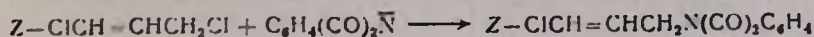
Реакция между 1,1,1,3-тетрахлорпропаном (VI) и фталимид-анионом приводит в основном к 1,1-дихлор-3-фталимидпропену (VII). По-видимому, первой стадией реакции является замещение хлорметильного атома хлора в VI с дальнейшим быстрым дегидрохлорированием 1,1,1-трихлор-3-фталимидпропана.



Полученный продукт идентичен с продуктом, полученным из I. Альтернативная схема—дегидрохлорирование VI и последующее замещение фталимид-анионом исключается, т. к. известно [3], что дегидрохлорирование VI реагентами основного характера приводит в основном к II, который не реагирует с фталимид-анионом.

На примерах Z- и E-1,3-дихлорпропенов в отдельности показано, что реакция протекает с сохранением конфигурации исходного олефина и

образованием Z- и E-1-хлор-3-фталимидопропенов, соответственно. Отнесение Z- и E-конфигураций основано на данных ГЖХ анализа исходных и конечных продуктов реакции. При этом допускается, что олефин с большим временем удерживания должно соответствовать фталимидное производное также с большим временем удерживания на хроматограмме.



Экспериментальная часть

Исходные винильно-аллильные хлориды были получены по описанным методикам и имели константы, совпадающие с литературными. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Индивидуальность определяли методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД, детектор по теплопроводности, носитель—хроматон N-AW HMDS (0,16—0,20 мм), 5% OV-17, длина колонки 2 м, температура колонки 225°, температура испарителя 275°, скорость газа-носителя (He) 40 мл/мин.

1,1-Дихлор-3-фталимидопропен (VII). Смесь 70 г (0,38 моля) фталимида калия, 13,8 г (0,1 моля) поташа и 63,5 г (0,43 моля) I кипятят 6 ч. Реакционную массу обрабатывают сначала петролейным эфиром для удаления I, затем бензолом на холоду. Из бензольного фильтрата после выпаривания досуха получают 49,2 г (50%) VII, т. пл. 80° (спирт-вода). Найдено %: С 51,19; Н 3,06; N 5,04. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NCl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 51,50; Н 2,73; N 5,46. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765, 1700, 1622, 1600, 720, 620.

б) Смесь 18,2 г (0,1 моля) VI и 18,5 г (0,1 моля) фталимида калия в 150 мл ДМФА кипятят 10 ч. После удаления ДМФА и обработки, аналогичной предыдущей, получают 12,2 г (41%) VII, т. пл. 79—80°. Смешанная проба с полученным по (а) не дает депрессии температуры плавления.

1,1-Дихлор-2-метил-3-фталимидопропен. Получают аналогично предыдущему из 84,4 г (0,52 моля) III, 83,25 г (0,45 моля) фталимида калия и 13,8 г (0,1 моля) поташа. Выход 67 г (50%), т. пл. 111—112° (спирт-вода). Найдено %: С 52,34; Н 3,71; N 5,22. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NCl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 52,60; Н 3,70; N 5,20. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765, 1700, 1628, 1600, 730.

1-Фталимидо-3-хлор-2-бутен. Получают аналогично предыдущим из 30,4 г (0,24 моля) V, 37 г (0,2 моля) фталимида калия и 13,8 г (0,1 моля) поташа. Выход 28 г (49,5%), т. пл. 68—69° (спирт). Найдено %: С 60,82; Н 4,01; N 6,2. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NClO}_2$. Вычислено %: С 61,10; Н 4,2; N 5,94. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 1700, 1625, 1600, 730, 660.

Z-1-Хлор-3-фталимидопропен. Смесь 50 г (0,45 моля) Z-1,3-дихлорпропена, 68,45 г (0,37 моля) фталимида калия и 13,8 г (0,1 моля) поташа нагревают 8 ч. Обрабатывают аналогично предыдущим. Выход 38 г (40%), т. пл. 48—49° (спирт-вода), время удерживания 9 мин, с примесью E-изомера (8%), время удерживания 10 мин. Найдено %: С 60,02; Н 4,02; N 6,17; Cl 16,32. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NClO}_2$. Вычислено %: С 59,60; Н 3,61; N 6,32; Cl 16,02. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 1720, 1628, 1600, 725, 630.

Е-1-Хлор-3-фталилидопропен получают аналогично из 50 г (0,45 моля) *Е-1,3-дихлорпропена*, 68,45 г (0,37 моля) фталимида калия и 13,8 г (0,1 моля) поташа. Выход 39,5 г (41%) с примесью *Z*-изомера (6%), т. пл. 69—70° (спирт-вода), время удерживания 10 мин. Найдено %: С 59,95; Н 4,07; N 6,07; Cl 15,91. $C_{11}H_8NClO_2 \cdot 0$ Вычислено %: С 59,60; Н 3,61; N 6,32; Cl 16,02.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Изобр. тр., т. III, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 254, 370.
2. *De La Mare, C. A. Vernon*, J. Chem. Soc., 1952, 3628.
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 505.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 394—396 (1984 г.)

УДК 541.138.2.547

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXI. АЛКИЛИРОВАНИЕ МОРФОЛИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ХЛОРИСТЫМ БЕНЗИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАМИНА АБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г. О. ТОРОСЯН, Г. Г. ГЕЦЯН, С. А. САРГИСЯН, Н. М. АРАКЕЛЯН
и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 V 1983

Ранее было показано, что ацетоуксусный эфир алкилируется 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии катамина АБ электрохимическим методом [1]. Метод позволяет применять 1 н водный раствор щелочи вместо 10 н, а также исключает необходимость нагревания реакционной смеси [2, 3].

Интересно было проверить метод на примере алкилирования амидов ацетоуксусной кислоты (АУК). Как известно, α -алкилами́ды АУК представляют большой интерес в качестве физиологически активных препаратов [4]. Настоящее сообщение посвящено изучению алкилирования морфолидов карбоновых кислот, в частности ацетоуксусной кислоты, электрохимическим методом.

Для сравнения алкилирование проведено одновременно и химическим методом. Данные приведены в таблице. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности электрохимического метода при алкилировании морфолида ацетоуксусной кислоты (МАУК).

Изучено также поведение реагентов в приведенных условиях. МАУК не подвергается изменению и возвращается обратно. Интересные результаты получены с хлористым бензилом. Ранее было показано, что хлористый бензил в присутствии катамина АБ под действием 10 н водного раствора едкого кали превращается в дибензиловый эфир [5]. В условиях электролиза в отсутствие катализатора с 1 н раствором КОН 93% хлористого бензила возвращается обратно, имеет место лишь незначи-