

E-1-Хлор-3-фталилидопропен получают аналогично из 50 г (0,45 моля) *E*-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. C₁₁H₈NCIO₂.0 Вычислено %: С 59,60; Н 3,61; N 6,32; Cl 16,02.

Л И Т Е Р А Т У Р А

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. ГЕКЧЯН, 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-

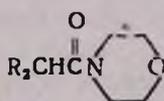
тельный гидролиз с образованием 6,6% бензилового спирта (температура реакционной смеси поднимается до 60°). В тех же условиях в присутствии катализатора образуется 38% бензилового спирта, 16% дибензилового эфира, 1% симметричного дифенилэтана, 17% хлористого бензила возвращается обратно. В этом случае температура реакционной смеси поднимается до 77—80°. При 90° за 1 ч с 1 *n* раствором щелочи в присутствии катализатора без электролиза образуется всего 10% бензилового спирта, 0,5% дибензилового эфира и 89% хлористого бензила возвращается обратно.

Таблица

Алкилирование морфолида ацетоксусной кислоты хлористым бензилом при соотношении МАУК:хлористый бензил:1 и КОН:катамин АБ, 1:1,2:2:0,1, продолжительность 1 ч

Условия реакции	Температура реакционной системы, °С	Выход, %			
		морфолид-бензил АУК	бензиловый спирт	дибензиловый эфир	хлористый бензил, вернувшийся обратно
Без катализатора, без электролиза	30	17	—	—	75
Без катализатора, без электролиза	90	30	следи	—	67
Без катализатора в условиях электролиза	—	33	4	—	51
С катализатором, без электролиза	30	40	5	2	32
С катализатором, без электролиза	90	58	5	5	21
С катализатором, в условиях электролиза	—	67	6	5	16

Исследована также возможность α -С-алкилирования морфолидов карбоновых кислот следующего строения:



$\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ (I), H, CH_3 (II), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (III)

Следует отметить, что амиды, за исключением I, в присутствии катамина АБ без электролиза не алкилируются. При проведении реакции в условиях электролиза также алкилируется только I (выход 55%). Инактивность II и III в этих реакциях можно объяснить малой подвижностью атома водорода в II и пространственными затруднениями в III.

Экспериментальная часть

ГЖХ проведено на приборе ЛХМ-8МД, колонка из нержавеющей стали, наполнитель 7% Е-3 на хромсорбе АW-НМДС, скорость газа-носителя (He) 30 мл/мин, $T = 200^\circ$. ТСХ осуществлено на пластинках силуфол UV-254 в системе растворителей *n*-бутанол:уксусная кислота:вода, 3:1:1, проявление—парами йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20,

ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. Реакцию проводили в электрохимической ячейке емкостью 80 мл с платиновыми электродами с полезной поверхностью 3,75 см². Процесс осуществляли при плотности тока 0,24 А/см².

Общие описание алкилирования МАУК. В электрохимическую ячейку загрузили 6,8 г (0,04 моля) амида, 5,1 г (0,04 моля) хлористого бензила, 2,5 г (0,004 моля) катамина АБ и 70 мл 1 н водного раствора КОН. Реакционная смесь перемешивалась магнитной мешалкой в течение 1 ч, экстрагировалась хлороформом, сушилась над Na₂SO₄. Получено 7 г (67%) морфолида α-бензил АУК, т. кип. 190—191°/3 мм [3].

Алкилирование морфолида фенилуксусной кислоты. В электролитическую ячейку загрузили 8,2 г (0,04 моля) амида, 6,1 г (0,048 моля) хлористого бензила, 2,5 г (0,004 моля) катамина АБ и 70 мл 1 н КОН. Продолжительность реакции 1 ч. Получено 6,5 г (55%) морфолида α-бензилфенилуксусной кислоты, т. кип. 214°/3 мм. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1510, 1600, 1730. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,6—3,0 м (2H, СНСН₂), 2,8—3,5 м (8H, СН₂ морфолидного кольца), 3,94 т (1H, СНСН₂), 7,13—7,22 м (10H, С₆H₅).

При проведении опытов в условиях электролиза температура реакционной смеси за первые 30—35 мин реакции поднимается до 95—96°, затем начинает падать.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Аракелян, Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 888 (1981).
2. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
3. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 18, 1628 (1982).
4. С. Н. Smith, D. G. Burnett, J. Esop. Epitotom., 42, 439 (1949).
5. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, Авт. свид. СССР № 1035020А (1981), Булл. изобр. № 30 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 396—398 (1984 г.)

УДК 547.542.1+547.5812

ОБ ОТЩЕПЛЕНИИ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА В Орто-ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКОКСИБЕНЗОЛАХ

М. А. ИРАДЯН и Р. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IV 1983

Ранее нами было показано, что как при хлорметилировании, так и при насыщении раствора 2-нитроизопропоксибензола в хлороформе хлористым водородом в присутствии хлористого цинка наблюдается отщепление изопропильного радикала [1], которое имеет место также при хлор-