carbonyl compounds, chloroethers of allyl bromide results in the formation of corresponding etheroalcohols, diethers as well as dienic ethers. It has been established that the reaction as a rule doesn't change the configuration of the initial carbanions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи органической химии. М., Мир, 1964, т. 2.
2. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Паносян Г. А.*—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 996.
3. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 490.
4. *Крам Д.* — Основы химии карбанионов. М., Мир, 1967.
5. *Гюнтер Х.*—Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., Мир., 1984, с. 86.

Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 641—646 (1987 г.)

УДК 541.128+547.562

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXXII. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА БРОМИСТЫМ АЛЛИЛОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IV 1986

Установлено, что при алкилировании фенола бромистым аллилом в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей образуется смесь О-моно-, С-моно- и О,С-диалкилированных продуктов. При переходе к каталитической системе, не содержащей воды, образуется исключительно О-алкилированный продукт с высоким выходом.

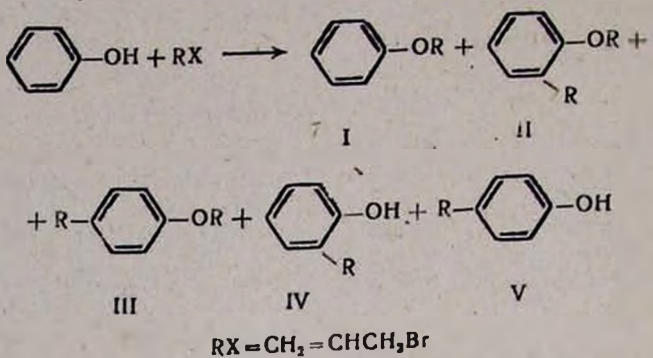
Табл. 1, библ. ссылок 10.

Синтез простых ароматических эфиров представляет интерес вследствие распространенности их в природе и большого практического значения. Имеется ряд работ по алкилированию фенола и его производных в условиях межфазного катализа [1—5].

Установлено, что при алкилировании фенола насыщенными алкилгалогенидами образуются лишь О-алкилированные продукты [1, 2]. С применением же аллилгалогенидов описано получение как продуктов О-алкилирования, так и О-*п*-С-диалкилирования [3—5]. Так, при алкилировании фенола 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде в присутствии хлористого диметилдибензиламмония наряду с аллилфениловым эфиром был выделен и его *п*-аллильный аналог [3—5]. Взаимодействие же фенола с бромистым аллилом в присутствии порошка щелочи и бромистого бензилтрибутиламмония привело к исключительному образованию О-алкилированного продукта [1].

При алкилировании фенола бромистым аллилом в водно-щелочной среде нами выделен ряд продуктов моно- и диалкилирования: аллилфениловый, аллил (*о*-аллил) фениловый, аллил (*п*-аллил) фениловый эфи-

ры, а также *о*- и *п*-аллилфенолы. Образуется также незначительное количество симметричного эфира из аллилгалогенида.



$RX = CH_2 = CHCH_2Br$

Реакцию проводили в присутствии известного своей каталитической активностью катамина АБ [2] и хлористого бензилтриэтиламмония (ТЭБАХ) в 10 *н* водном растворе едкого натра (или с порошком едкого кали) при молярном соотношении фенол : алкилгалогенид : щелочь : катализатор 1 : 1 : 1,5 : 0,1. Выход аллилфенилового эфира во всех случаях превышает выходы остальных продуктов реакции. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Алкилирование фенола бромистым аллилом за 1 ч

№ опытов	Катализатор	Щелочь	Выход, %			
			I	II	III	IV + V
1	—	10 *н* NaOH	11,6	6,7	3,7	3,8
2	Катамин АБ	10 *н* NaOH	55,8	14,6	9,4	1,5
3	—*	пор. KOH	4,4	1,0	—	—
4	Катамин АБ*	пор. KOH	66,9	6,5	3,5	следы
5	ТЭБАХ*	пор. KOH	86,0	3,3	1,2	следы
6	ТЭБАХ*	обезв. пор. KOH	88,5	следы	следы	—
7	Безводный катамин АБ	обезв. пор. KOH	89,2	следы	следы	—

* В толуоле.

Из таблицы видно, что в водной щелочи без катализатора образуются все пять продуктов с небольшими выходами (оп. 1). Прибавление к реакционной системе каталитических количеств катамина АБ приводит к резкому увеличению выхода О-алкилированного продукта (оп. 2), как и отмечалось ранее на примере алкилирования фенола 1,3-дихлор-2-бутеном [4]. При переходе от системы жидкость—жидкость к системе твердая фаза—жидкость уменьшается С-алкилирование и в основном имеет место О-алкилирование. Даже небольшие количества влаги (попадающие с каталитическим количеством 50% водного катамина АБ) в системе приводят к заметному С-алкилированию (оп. 4). Применение катализатора ТЭБАХ (оп. 5) или сухого катамина АБ, тем более с обез-

воженным порошком едкого кали (оп. 6, 7), приводит к почти количественному выходу аллилфенилового эфира.

Возможность образования диалкилированного продукта в результате алкилирования непосредственно в ядро первоначально образующегося аллилфенилового эфира или О-алкилирования продукта его перегруппировки исключается опытами, показывающими устойчивость аллилфенилового эфира как при добавлении бромистого аллила, так и в его отсутствие. Образование диалкилированного продукта можно объяснить непосредственным алкилированием в ядро амбидентного феноксид-аниона в результате реакции с переносом реакционного центра с последующим О-алкилированием. Аналогичные закономерности были установлены ранее относительно реакции фенола с 1,3-дихлор-2-бутеном [4]. Промежуточные продукты С-алкилирования присутствуют в продуктах реакции в незначительных количествах, вероятно, вследствие их большей реакционноспособности по сравнению с фенолом. Для проверки этого предположения нами был посредством перегруппировки Кляйзена синтезирован *о*-аллилфенол из аллилфенилового эфира и методом конкурентных реакций определена относительная реакционноспособность его и фенола по отношению к бромистому аллилу. При молярном соотношении фенол: *о*-аллилфенол: бромистый аллил: порошок КОН: ТЭБАХ 1 : 1 : 1 : 3 : 0,1 в толуоле за 1 ч получены I и II с выходами 25 и 59%, соответственно, т. е. *о*-аллилфенол действительно превосходит по реакционноспособности фенол.

В двухфазной системе твердая фаза—жидкость алкилирован также *о*-аллилфенол; при молярном соотношении о-аллилфенол: бромистый аллил : порошок КОН : ТЭБАХ 1 : 1 : 1,5 : 0,1 в толуоле за 1 ч получен II с выходом 90%.

Из результатов алкилирования фенола в водно-щелочной среде следует, что в реакциях с насыщенными алкилгалогенидами имеет место исключительно О-алкилирование [2], а с аллилгалогенидами—как О-, так и С-алкилирование. Такое протекание реакции согласуется с концепцией ЖМКО Пирсона [6, 7], согласно которой, насыщенные алкильные катионы являются жесткими кислотами и, соответственно, координируются с жестким кислородным центром феноксид-аниона. Катион аллильного типа, будучи мягким по сравнению с насыщенным алкильным катионом, частично координируется и по мягкому центру амбидентного аниона (*о*- и *п*-положения ароматического кольца), что в конечном счете приводит к образованию С-алкилированных продуктов.

Известно, что протонные растворители сильнее сольватируют жесткий кислородный центр феноксид-аниона, что вызывает непропорциональное уменьшение нуклеофильности двух центров и увеличение доли продукта С-алкилирования [7, 8]. Образование преимущественно О-алкилированного продукта при алкилировании фенола свидетельствует о том, что, вероятно, реакция замещения идет в отсутствие протонного растворителя, в нашем случае—воды, т. е. в органической фазе. Анионы, переходя из водной фазы в органическую, увлекают за собой часть своей гидратной оболочки [9], но это «экранирование» несущественно в случае жестких кислот и частично направляет алкилирование в ядро в слу-

чае мягких кислот. В подтверждение этого проведение реакции без воды приводит к исключительному О-алкилированию также и мягкими кислотами.

Экспериментальная часть

Газожидкостное хроматографирование проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (модель 3) с детектором по теплопроводности, колонки из нержавеющей стали размером 2 *м*×3 *мм*, наполнители—15% карбовакс 20М на хроматоне N-AW-HMDS (0,126—0,160 *мм*) и 5% Е-30 на хроматоне ДМЦС (0,400—0,630 *мм*), газ-носитель—гелий (скорость 30—80 *мл/мин*), температура колонок 80—220°. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР—на приборах «Perkin Elmer R-12B» и «Tesla BS-467» с рабочими частотами 60 *МГц* в растворе CCl_4, химические сдвиги приведены в *м. д.* (шкала δ) относительно внутреннего стандарта ГМДС, а КССВ—в *Гц*. Колоночное хроматографирование проводили на силикагели марки L (ЧССР, 40/100 *мкм*), элюент—гексан-эфир 6 : 1. ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе гексан-эфир 4 : 1, проявление—парами йода.

Алкилирование фенола бромистым аллилом в 10 н водном растворе едкого натра в присутствии катамина АБ (оп. 2). Смесь 4,72 *г* (0,05 моля) фенола, 6,05 *г* (0,05 моля) бромистого аллила, 7,0 *г* 50% водного раствора катамина АБ (0,005 моля) и 7,5 *мл* (0,075 моля) 10 *н* водного раствора едкого натра интенсивно перемешивали 1 *ч* при 60° в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Затем охлаждали до 10—15° и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили безводным сульфатом магния (или натрия). Перегонкой в вакууме получили четыре фракции.

I фракция: 2,88 *г* аллилфенилового эфира с т. кип. 75°/15 *мм*, n_D^{20} 1.5207 [8]. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 699, 760 (монозамещ. бензол), 930, 997 ($CH=CH_2$), 1220—1260 (CO), 1500, 1600 (бенз. кольцо). Спектр ПМР: 4,38 д. т (2H, OCH_2, J=4,8 и 1,4 *Гц*), 5,18 и 5,29 м (2H, $=CH_2$), 5,92 д. д. т (1H, CH, J=17,0 и 10,0 *Гц*), 6,6÷7,3 м (5H, C_6H_5).

II фракция:1,05 *г* смеси, перегнавшейся при 89—94°/15 *мм*. С помощью ГЖХ (сравнением с известными образцами) найдено, что фракция состоит из аллилфенилового (79%), аллил(*о*-аллил)фенилового (16%) и аллил(*п*-аллил)фенилового (5%) эфиров.

III фракция: 0,3 *г* смеси, перегнавшейся при 110—114°/15 *мм*. Сравнением с известными образцами (ГЖХ) найдено, что фракция состоит из аллилфенилового (10%), аллил(*о*-аллил)фенилового (62%) и аллил(*п*-аллил)фенилового (28%) эфиров, имеются и следы аллилфенолов.

IV фракция: 0,5 *г* смеси, перегнавшейся при 116—118°/15 *мм*. Найдено (ГЖХ), что фракция состоит из аллил(*о*-аллил)фенилового (43%), аллил(*п*-аллил)фенилового (42%) эфиров и *о*-, *п*-аллилфенолов (15%).

Суммированием содержания продуктов в каждой из фракций определены выходы: аллилфениловый эфир (56%), аллил(*о*-аллил)фениловый эфир (15%), аллил(*п*-аллил)фениловый эфир (9%) и *о*- и *п*-аллилфенолы (1%).

Продукты реакции выделены в индивидуальном виде колоночным хроматографированием сырой реакционной смеси после отгонки легкокипящих продуктов. Колонка с внутренним диаметром 1,5 *см*, заполненная 45 *г* силикагели (объем элюента 600 *мл*, скорость 1 *мл/мин*). Разделение контролировали ГЖХ и ТСХ. Из 1 *г* смеси получено в чистом виде: 510 *мг* аллилфенилового эфира;

125 *мг аллил(о-аллил)фенилового эфира*. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 760 (*о*-дизамещ. бензол), 920, 997 ($CH=CH_2$), 1225—1250 (CO), 1585, 1600 (бенз. кольцо), 1636 (C=C). Спектр ПМР: 3,32 д. т ($2H$, CH_2, $J=6{,}0$ и 1.0 *Гц*), 4,42 д. т ($2H$, OCH_2, $J=4{,}5$ и $1{,}4$ *Гц*), 4,7—5,5 м ($4H$, $=CH_2$), 5,6—6,3 м ($2H$, $=CH$), 6,6—7,3 м ($4H$, C_6H_4).

85 *мг аллил(п-аллил)фенилового эфира. ИК спектр*, ν, *см*$^{-1}$: 850 (*п*-дизамещ. бензол), 920, 1020 ($CH=CH_2$), 1248 (CO), 1500, 1600 (бенз. кольцо), 1640 (C=C).

Колоночным хроматографированием 0,45 *г* смеси из IV фракции (условия те же) получено в чистом виде:

190 *мг о*-аллилфенола. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 760 (*о*-дизамещ. бензол), 924, 1005 ($CH=CH_2$), 1500, 1600 (бенз. кольцо), 1640 (C=C), 3450—3560 (OH). Спектр ПМР: 3,28 д ($2H$, CH_2, $J=6{,}0$ *Гц*), 4,8—5,2 м ($2H$, $=CH_2$), 5,50 с ($1H$, OH), 5,86 д. д. т ($1H$, $=CH$, $J=18{,}0$ и $9{,}0$ *Гц*), 6,55—7,15 м ($4H$. C_6H_4);

100 *мг п*-аллилфенола. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 848 (*п*-дизамещ. бензол), 920, 1004 ($CH=CH_2$), 1500, 1600 (бенз. кольцо), 1640 (C=C), 3450—3560 (OH).

Алкилирование фенола бромистым аллилом в присутствии порошка едкого кали и ТЭБАХ (оп. 5). Аналогично предыдущему опыту из 4,72 *г* (0,05 моля) фенола, 6,05 *г* (0,05 моля) бромистого аллила, 4,2 *г* порошка едкого кали (0,075 моля), 1,14 *г* (0,005 моля) ТЭБАХ и 45 *мл* сухого толуола за 60 *мин* получено несколько фракций. ГЖХ определены выходы: аллилфениловый эфир (86%), II—3%, III—1%, IV, V—следы.

Синтез о-аллилфенола из аллилфенилового эфира посредством перегруппировки Кляйзена. Из 8,28 *г* I по методике [10] за 6 *ч* получено 5,54 *г* (67%) IV, т. кип. 86—87°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5454 [8].

Алкилирование о-аллилфенола бромистым аллилом в присутствии порошка едкого кали и ТЭБАХ. Аналогично предыдущему опыту из 3,78 *г* (0,0282 моля) *о*-аллилфенола, 3,41 *г* (0,0282 моля) бромистого аллила, 2,52 *г* порошка едкого кали (0,045 моля), 0,68 *г* (0,003 моля) ТЭБАХ, 27 *мл* сухого толуола за 60 *мин* получено 4,44 *г* (90%) II с т. кип. 120°/15 *мм*, n_D^{20} 1,5297 [8].

Конкурентное алкилирование фенола и о-аллилфенола бромистым аллилом. Из 0,94 *г* (0,01 моля) фенола, 1,34 *г* (0,01 моля) *о*-аллилфенола, 1,21 *г* (0,01 моля) бромистого аллила, 1,68 *г* (0,03 моля) порошка KOH, 0,23 *г* (0,001 моля) ТЭБАХ и 20 *мл* толуола при 60° получили после отгонки легкокипящих веществ 1,98 *г* смеси. ГЖХ найдено, что смесь содержит 0,34 *г* (25%) I и 1,03 *г* (59%) II.

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԼԿԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XXXII. ՓԵՆՈԼԻ ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ԱԼԻԼԲՐՈՄԻԴՈՎ ՄԻՋՓԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատված է, որ ջրահիմնային միջավայրում չորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ ֆենոլի ալկիլացումն ալիլբրոմիդով առաջացնում է O-մոնո, C-մոնո և O, C-դիալկիլացված արգասիքներ։ Անջուր կատալիտիկական համակարգին անցնելիս բարձր ելքով առաջանում է բացառապես O-ալկիլացված արգասիք։

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XXXII. ALKYLATION OF PHENOL BY ALLYLE BROMIDE UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

S. L. PARAVIAN, G. H. TOROSSIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the aqueous-alkaline alkylation of phenol with allyle bromide in the presence of quaternary ammonium salts mixture of O-mono-, C-mono- and O,C-dialkylation products is obtained. In katalytic system in absence of aqueous only O-alkylation product is obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. *McKillop A., Flaud J.-C., Hug R. P.* — Tetrah., 1974, vol. 30, № 11, p. 1379.
2. *Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 708.
3. *Бабаян А. Т., Инджикян М. Г.* — ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1201.
4. *Бабаян А. Т., Инджикян М. Г.* — ДАН АрмССР, 1959, т. 28, № 2, с. 67.
5. *Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Азизян Т. А.* — ДАН АрмССР, 1960, т. 31, № 2, с. 79.
6. *Пирсон Р. Дж., Зонгстад И.* — Усп. хим., 1969, т. 38, вып. 7, с. 1223.
7. *Реутов О. А., Курц А. Л.* — Усп. хим., 1977, т. 46, вып. 11, с. 1964.
8. *Kornblum N., Berrigan P. J., Le Noble W. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 83 № 8, p. 1141.
9. *Юфит С. С.*—Механизм межфазного катализа. М., Наука, 1984, 264 с.
10. *Вейганд-Хильгетаг*—Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1969, с. 863.