

АЛКИЛИРОВАНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА И ЕГО АЛКОГОЛЯТА В УСЛОВИЯХ МФК

Г. О. ТОРОСЯН, С. А. АРУТЮНЯН, А. М. ГАЛОЯН и А. Х. НАЗАРЕТЯН

Ереванский университет «Грачя Ачарян»

Поступило 29 IV 1994

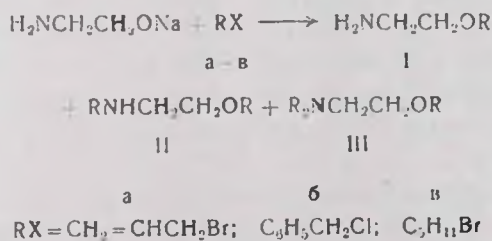
Направление межфазнокаталитического алкилирования алкоголята моноэтанолamina в системе твердая фаза-жидкость зависит от структуры катализатора и типа алкилгалогенида. В МФК системе жидкость-жидкость структура катализатора влияет только на выходы продуктов алкилирования.

Табл. 3, библиограф. ссылок 12.

Одним из путей синтеза алкилпроизводных моноэтанолamina является его алкилирование алкилгалогенидами [1—6]. Селективному алкилированию моноэтанолamina посвящено мало работ. Изучено конкурентное N- и O-алкилирование моноэтанолamina в присутствии сильных оснований—гидридов щелочных металлов [7]. В присутствии гидрида натрия реакция протекает в основном с образованием O-алкилированных продуктов. При использовании гидридов лития и кальция получают исключительно N-метилированные продукты [7]. Исследовано алкилирование моноэтанолamina и его алкогольата в условиях МФК [8, 9]. Установлено, что каталитические условия обеспечивают избирательность алкилирования.

Ранее было показано, что в зависимости от типа катализатора бензилирование тиоцианат-аниона в условиях МФК идет региоселективно с образованием бензилтио- или бензилзотиоцианатов [10, 11]. Было интересно распространить найденную зависимость на алкогольат моноэтанолamina, обладающий двумя нуклеофильными центрами—азотным и кислородным [9]. В качестве галогенидов использовались аллилбромид, бензилхлорид и амилбромид.

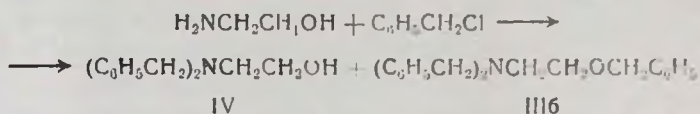
Как показал эксперимент, четвертичные аммониевые соли с тремя метильными группами у азота ведут реакцию в основном в сторону образования продуктов N,O-(II) и N,N,O-алкилирования (III). С тетрафенилфосфонийхлоридом преобладает продукт O-алкилирования (I) (табл. 1).



По-видимому, во всех случаях первоначально образуется аминоэфир, переходящий далее с разной скоростью в продукты II и III. По всей вероятности, большой и «мягкий» катализатор — $(C_6H_5)_3P^{+}Cl^{-}$ [10, 11] в большей степени координируется с «мягким» азотным концом аниона моноэтаноламина, защищая от атаки нуклеофила азот. В результате образуется аминоэфир который далее частично подвергается N-алкилированию. Необходимо отметить, что аминоэфиры (IIIa,б) не являются продуктами внутримолекулярного O-алкилирования первоначально образующихся солей триаллил- и трибензил-2-оксиптиламмония. Как было показано ранее [12] и дополнительно установлено в настоящей работе, вышеотмеченные соли аммония в применяемых условиях не подвергаются внутримолекулярному O-алкилированию.

С целью уменьшения количества воды в реакционной системе была применена обезвоженная порошкообразная щелочь — KOH [9].

Изучено также бензилирование моноэтаноламина в двухфазной каталитической системе (ДФКС) жидкость—жидкость. Как следовало ожидать [10], в этом случае применение катализатора влияет только на общий выход продуктов алкилирования (табл. 2). Образуется продукт N,N-диалкилирования с небольшим количеством продукта N,N,O-триалкилирования.



Таким образом, условия МФК в системе жидкость—жидкость позволяют провести более или менее регноселективное алкилирование аминоэтанола.

Экспериментальная часть

Хроматографирование проводили на хроматографе марки «ЛХМ-8МД» с детектором теплопроводности; колонки из нержавеющей стали размером 2 м×3 мм, наполнителя—7% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW-HMDS (0,26—0,36 мм), 15% карбовакс 20 М на хроматоне ДМЦС (0,400—0,630 мм); газ-носитель-гелий (скорость 30—60 мл/мин); температура колонок 40—240°. ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20». Спектры ПМР сняты на приборах «Perkin Elmer-12В» и «Tesla-467» с рабочими частотами 60 МГц, химические сдвиги приведены в м. д. (шкала б) относительно внутреннего стандарта ТМС или ГМДС, а КССВ—в Гц. Масс-спектры сняты на приборе «МХ-132 Р» с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник при температуре ионизационной камеры 60° и ионизирующей энергии 65 эВ.

Алкилирование алкоколята моноэтаноламина алкилгалогенидами в ДФКС твердая фаза-жидкость. Алкоколят моноэтаноламина получают добавлением металлического натрия к моноэтаноламину, взятому в

избытке (мольное соотношение натрия: моноэтаноламин—1:4—5), избыток моноэтаноламина перегоняли под вакуумом, получали твердый светло-желтый алкоголь.

Таблица 1

Алкилирование алкоголята моноэтаноламина алкилгалогенидами в системе твердая фаза—жидкость время 3 ч, t 65° (катализатор 10 мол. %, алкогольат: алкилгалогенид 1:0.64)

Катализатор	Алкилгалогенид	Аминоэфиры, выход, %			Литература
		I	II	III	
Без катализатора	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	29,1	14,1	40,9	[8]
ТЭБАХ	.	41,8	12,0	36,0	[8]
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$	.	28,3	22,4	41,4	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}^-$	.	59,5	17,5	16,8	—
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	12,2	13,5	41,6	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Br}^-$	.	17,0	15,4	44,7	—
ТЭБАХ	.	38,3	14,2	29,0	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}^-$	.	58,0	7,6	15,9	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	44,3	40,1	—	—
ТЭБАХ	.	56,1	32,6	—	[8]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}^-$	.	71,0	18,5	—	—

Таблица 2

Алкилирование моноэтаноламина бензилхлоридом в 10 н водном растворе гидроксида калия в присутствии катализаторов межфазного переноса, время 3 ч, t 85—90° соотношение моноэтаноламин:бензилхлорид:щелочь, 1:1:1

Катализатор	Выход, %		Литература
	IV	III	
Без катализатора	38,1	следы	—
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	38,5	следы	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$	41,1	следы	—
ТЭБАХ	41,2	2,3	—
ТБАБ	42,0	2,7	[8]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}^-$	52,0	1,4	—

Алкилпроизводные аминоэтанола

Алкилпроизводные аминоэтанола	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, в, см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д.
1	2	3	4	5	6
$(CH_2=CHCH_2)_2NCH_2CH_2OH$	76—78/10	1,4553	0,903	920, 990, 1635, 3020, 3085 (CH=CH ₂), 3400— 3500 (OH)	2,52 т (2H, NCH ₂ CH ₂ O), 3,04 д (4H 2NCH ₂ CH=CH), 3,53 т (2H, OCH ₂ CH ₂), 3,87 с (1H, OH), 4,94—5,37 м (4H, 2CH ₂ =CH), 5,57—6,23 м (2H, 2CH=CH ₂)
$(CH_2=CHCClH_2)_2NCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$	110—112/25	1,4619	—	920, 1640, 3080 (CH=CH ₂), 1110 (C—O—C)	2,65 т (2H, NCH ₂ CH ₂ O, J=5,3 Гц), 3,16 д (4H, NCH ₂ CH=CH ₂ , J=6,0 Гц), 3,51 т (2H, OCH ₂ CH ₂), 3,98 д т. (2H, OCH ₂ CH=, J=5,3 и 1,0 Гц), 5,0—5,5 м (6H, 3CH=CH ₂), 5,7— 6,5 м (3H, 3CH=CH ₂)
$CH_2=CHCH_2NCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$	101—103/25	1,4602	0,693	920, 990, 1645 (CH=CH ₂), 1120 (C—O—C)	2,61 т (2H, NCH ₂ CH ₂ O), 3,14 д (2H, NCH ₂ CH=CH ₂), 3,51 т (2H, OCH ₂ CH ₂), 3,95 д т. (2H, OCH ₂ CH=), 4,9—6,1 м (6H, 2CH=CH ₂)
$H_2NCH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$	92—95/30	1,4413	—	925, 990, 1640 (CH=CH ₂), 1100 (C—O—C)	1,33 ш (2H, NH ₂), 2,56 т (2H, NCH ₂ CH ₂), 3,63 д (4H, CH ₂ OCH ₂), 4,9—5,95 м (3H, CH=CH ₂)
$(C_6H_5CH_2)_2NCH_2CH_2OH$	180—182/4	1,5433	—	690, 760, 1600, 325, 3075 (C ₆ H ₅), 3400—3500 (OH)	2,53 т (2H, NCH ₂ CH ₂), 3,42 т (2H, CH ₂ CH ₂ OH), 4,72 с (4H, 2CH ₂ C ₆ H ₅), 7,20 ш (10H, 2C ₆ H ₅)

1	2	3	4	5	6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	151—153/10	1,556	—	—	2,53 т (2H, CH_2CH_2 —), 3,40 г (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,50 с (2H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4,76 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,25 ш (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	193—194/6	1,5712	—	—	2,61 т (2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,40 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,51 с (2H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4,75 с (4H, $2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,22—7,31 ш (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$)
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	125—126/15	1,5232	—	1060—1120 (C—O—C), 690, 760, 1590, 3020, 3070 (C_6H_5)	1,25 с (2H, NH_2), 2,79 г (2H, NCH_2CH_2), $J=5,7$ Гц), 3,39 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,48 с (2H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7,30 ш (5H, C_6H_5)
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{11}$	155—158/50	1,4378	—	—	0,85 м (6H, $3\text{C}_6\text{H}_{11}$), 1,38—1,41 ш (12H, 3CH_2 , 3CH_2), 2,84 м (4H, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 3,5—3,71 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$)
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{11}$	120—125/50	1,4320	0,6227	—	0,83 (3H, CH_3), 1,28—1,35 м (6H, 3CH_2 , 2H, NH_2), 2,81 т (2H, NCH_2CH_2), 3,4—3,7 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$)

Гидроксид калия нагревали до 400—440°, выдерживали при этой температуре примерно 1 ч, затем в течение 2—3 мин охлаждали и затвердевший расплав быстро мололи в мелкий порошок. Обезвоженный порошок хранили в эксикаторе под вакуумом.

Смесь алкоголята моноэтаноламина, обезвоженного гидроксида калия и катализатора в бензоле или толуоле помещали в колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой. При нагревании до 60—65° и перемешивании по каплям добавляли алкилгалогенид. Мольное соотношение моноэтаноламин: алкилгалогенид: обезвоженный гидроксид калия: катализатор—1:0,64—0,66:0,25:0,61—0,66. Нагревание и перемешивание продолжали 3 ч. Реакционную смесь охлаждали, фильтровали, фильтрат промывали водой и сушили над $MgSO_4$. После отгонки растворителя реакционную смесь анализировали методом спектроскопии ПМР. Перегонкой под вакуумом выделяли продукты реакции. Результаты приведены в табл. 1, 3.

Алкилирование моноэтаноламина бензилхлоридом в ДФКС жидкость—жидкость: Смесь моноэтаноламина, водного раствора гидроксида калия, катализатора фазового переноса (10%) интенсивно перемешивали и по каплям прибавляли бензилхлорид (моноэтаноламин: бензилхлорид: гидроксид калия—1:1:1). Реакцию проводили при 85—90° в течение 3 ч. Смесь охлаждали, трижды экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили над $MgSO_4$. После отгонки хлороформа реакционную смесь анализировали методом спектроскопии ПМР. Перегонкой под вакуумом выделяли продукты реакции. Результаты приведены в табл. 2, 3.

ՄՈՆՈԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԼԿՈՀՈԼԱՏԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՄԻՋԻՍՉԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Մ. ԳԱԼՈՅԱՆ Լ Ա. Խ. ՆԱԶԱՐԵԹՅԱՆ

Մոնոէթանոլամինի և նրա ալիոհոլատի, ամինի դիսոցիացիայի, ալկիլմանուրիացիայի և նրա ալիոհոլատի պայմաններում կախված է կատալիզատորի տիպից և ալկիլհալոգենիդից: Միջֆազային հեղուկ-հեղուկ սիստեմում կատալիզատորը նպաստում է միայն բնահանուր ելքի մեծացմանը:

ALKYLATION OF MONOETHANOLAMINE AND HIS ALCOHOLATE UNDER PTC CONDITIONS

G. H. TOROSSIAN, S. A. HAROUTCIAN, A. M. GALOYAN
and A. Kh. NAZARETIAN

Conversions of alcoholate monoethanolamine alkylhalide in solid/liquid PTC conditions at 65°C give different mixture of aminoethers depending on catalysts and alkylhalide type. Liquid/liquid PTC at 90°C yields N,N-dibenzylaminoethanol exclusively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабян А. Т., Мартirosян Г. Т., Вартанян Н. Г., Инджикян М. Г.—ЖОХ. 1960, т. 30, вып. 7, с. 2263.
2. Азизов А. М., Мовсумзаде Э. М., Алекперов Н. М., Султанзаде Н. М., Бабаев Н. М.—Аз. хим. ж., 1985, № 6, с. 61.
3. Мамедов Ш., Арабов А. К., Хыдыров Д. Н.—ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 10, с. 3217.
4. Мамедов Ш., Гаджиев Ф. Р., Хыдыров Д. Н.—ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 12, с. 3912.
5. Пат. № 4588843 (1987), США *Marletti E. M.* — РЖХим 6Н6 П
6. *Hayeshi Y., Shlaef F., Shimizu T., Nayana Y., Teramira* — J. Am. oil Chem Soc., *Surfactants and Detergents*, 1985, v. 62, № 3, p. 155
7. *Kashima C., Harada K., Omote Y.* — Can. J. Chem., 1935, v. 63, p. 288
8. Назаретян А. Х., Торосян Г. О., Карапетян Л. П., Вартанян Н. Г., Бабян А. Т.—Тезисы докладов XI межвузовской конференции молодых ученых (март 1985), изд. ЛГУ, 1987, ч. 2, с. 135.
Рукопись депонирована в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 12 января, 1987 г., № 32—XII 87 деп.
9. Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Маилян Н. Ш., Бабян А. Т.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 10, с. 661.
10. *Dehtlow E. V., Torossian G. H.* — Z. Naturforsch. 1990, Bd. 456, s. 1091.
11. Торосян Г. О., Арутюнян С. А., Тагмазян К. Ц.—ЖОрХ, 1992, т. 28, вып. 10, с. 2103.
12. Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Пашаян А. А., Бабян А. Т.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 227.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 11—15 (1994 г.)

УДК 547.393

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXXV. АКРИЛАМИД В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

А. А. АКОПЯН, А. М. ГАЛОЯН и Г. О. ТОРОСЯН

Институт органической химии Республики Армения, Ереван

Поступило 20 IX 1989

Установлено, что акриламид можно алкилировать в двухфазной каталитической системе. Наряду с продуктом N-алкилирования в системе жидкость-жидкость имеет место образование акрилата. Продукт N-алкилирования акриламида можно получить и в каталитической системе твердая фаза-жидкость с применением краун-эфира.

Табл. 3, библиограф. ссылки 7.

Для N-алкилирования амидов в последнее время применены метод межфазного катализа (МФК) и суперосновная среда [1, 2]. Так, показано, что ацетамид подвергается N-алкилированию в присутствии порошкообразного едкого кали в системе твердая фаза-жидкость и в суперосновной среде [1]. В аналогичных условиях алкилируется и амид фенилуксусной кислоты [2].

В продолжение этих исследований изучено алкилирование акрил-амида, N-алкилпроизводные которого применяются для получения полимеров специального назначения [3].