

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ ФЕНОЛА И АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Г. О. ТОРОСЯН, С. А. АРУТЮНЯН, С. Л. ПАРАВЯН и А. Х. НАЗАРЕТЯН

Ереванский университет «Грачя Ачарян»

Поступило 29 IV 1994

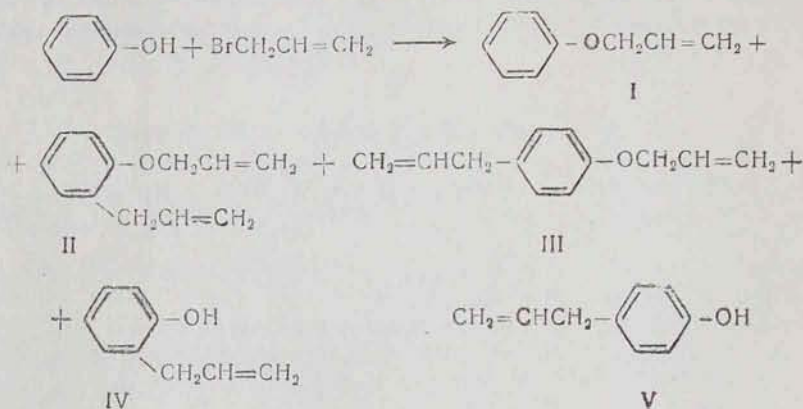
Направление алкилирования фенола и ацетоуксусного эфира в условиях межфазного катализа в системе твердая фаза-жидкость зависит от типа и структуры катализатора.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Ранее были проведены исследования региоселективности алкилирования органических и неорганических анионов в условиях межфазного катализа [1, 2].

Настоящая работа посвящена региоселективному контролю реакции алкилирования фенола и ацетоуксусного эфира в межфазнокаталитической системе твердая фаза-жидкость в зависимости от типа и структуры катализатора.

При взаимодействии фенола с аллилбромидом в двухфазной каталитической системе (ДФКС) твердая фаза-жидкость получен ряд продуктов алкилирования фенола по схеме:



Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при переходе от «малых и жестких» аммониевых катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$, где R-алкильная группа) к «большим и мягким» катионам аммония, фосфония выход продукта О-алкилирования 1 увеличивается почти до количественного (с тетрафенилфосфонийхлоридом). По всей вероятности, более сильная координация жестких катализаторов с жестким концом амбидентного фенолятного

аниона, подавляя образование продукта 1, способствует С-алкилированию. Обратное влияние «мягких» катализаторов способствует О-алкилированию. Ранее было твердо установлено [3], что образование диалкилированного продукта связано с первоначальным алкилированием в ядро с переходом реакционного центра с последующим О-алкилированием.

Таблица 1

Алкилирование фенола аллилбромидом, 60°, обезвоженный порошок КОН, фенол : аллилбромид : щелочь : катализатор—1 : 1 : 1,5 : 0,1 в толуоле, t 1 ч

Катализатор	В ы х о д, %				Литература
	I	II	III	IV и V	
Без катализатора	5,4	1,0	—	—	—
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	7,6	2,1	1,5	следы	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}^-$	65,3	2,7	следы	—	—
ТЭБАХ	88,5	следы	следы	—	[1]
Каталин АБ	89,2	следы	следы	—	[1]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$	95,1	—	—	—	—

Ранее было показано, что алкилирование ацетоуксусного эфира в ДФКС проходит стадийно [4]. На первой стадии имеет место моноалкилирование, далее направление реакции зависит от типа и количества алкилгалогенида, щелочности системы и активности воды [3]. В результате образуются продукты диалкилирования и гидролиза монозамещенного производного ацетоуксусного эфира. В случае соли фосфония наряду с продуктами моно- и диуглеродаалкилирования (VI—VII) получается и енольный эфир—продукт О-алкилирования.

Результаты приведены в табл. 2:

Таблица 2

Алкилирование ацетоуксусного эфира аллилбромидом

60°, обезвоженный порошок едкого кали.

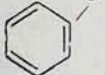
АУЭ : аллилбромид : щелочь : катализатор—1 : 1 : 2 : 0,1

в толуоле, t 1 ч

Катализатор	В ы х о д, %		
	VI	VII	енольный эфир
Без катализатора	12,8	21,5	—
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	13,5	32,3	—
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}^-$	18,7	59,3	—
ТЭБАХ	20,5	54,1	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$	16,6	57,3	7,4

Таблица 3

Продукты аллилирования фенола и ацетоуксусного эфира

Продукт аллирования	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	ИК спектр, ν , см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д.	Лите- ратура
	75/15	1,5207	699, 760 (C ₆ H ₅), 930, 997 (CH=CH ₂), 1220-1260 (-C-O-), 1500, 1600 (C=C)	4,38 д. т. (2H, OCH ₂ , 4,8 и 1,4 Гц) 5,18 и 5,29 м (2H, =CH ₂), 5,92 д. т. (1H, CH), 17,0 и 10,0 Гц) 6,6-7,3 м (5H, C ₆ H ₅)	—
	—	—	760 (о-дизамещенный бензол), 920-997 (CH=CH ₂), 1225-1250 (C-O) 1585, 1600 (C=C), 1635	3,32 д. т. (2H, CH ₂ , 6,0 и 1,0 Гц), 4,42 д. т. (2H, OCH ₂ , 4,5 и 1,4 Гц), 4,7-5,5 м (4H, 2-CH ₂), 5,6-6,3 м (2H, 2-CH), 6,6-7,3 (4H, C ₆ H ₄)	—
	—	—	850 (п-дизамещенный бензол), 920, 1020 (CH=CH ₂), 1248 (C-O), 1500-1600 (C=C), 1690 (C=C)	—	—
	88/5	1,4385	—	—	[5]
	90/5	1,4567	—	—	[6]

Можно предположить, что более прочная координация «мягкого» катализатора с углеродным концом образовавшегося амбидентного аниона ацетоуксусного эфира приводит к образованию енольного эфира.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводили на хроматографе марки «ЛХМ-8МД» с детектором теплопроводности; колонки из нержавеющей стали размером $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$; наполнители—7% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW—НМДС ($0,26\text{—}0,36 \text{ мм}$), 15% карбовакс 20 м на хроматоне ДМЦС ($0,400\text{—}0,630 \text{ мм}$); газ-носитель гелий (скорость $30\text{—}60 \text{ мл/мин}$); температура колонок $40\text{—}240^\circ$. ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20», спектры ПМР на «Perkin-Elmer-12В» и «Tesla BS-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 «MX-1320» с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник при температуре ионизационной камеры 60° и ионизирующей энергии равной 65 эВ.

Алкилирование фенола аллилбромидом. Смесь 4,12 г (0,05 моля) фенола, 6,05 г (0,05 моля) аллилбромид, 0,005 моля катализатора, 4,2 г (0,075 моля) порошка обезвоженного едкого кали и 45 мл абс. толуола интенсивно перемешивали 1 ч при 60° в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Колбу охлаждали до $10\text{—}15^\circ$ и смесь экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили над MgSO_4 . После удаления эфира сравнением с заведомо известными образцами (ГЖХ) определены выходы продуктов (табл. 1). Перегонкой в вакууме выделены продукты реакции (табл. 3).

Алкилирование ацетоуксусного эфира аллилбромидом. Смесь 6,51 г (0,05 моля) ацетоуксусного эфира, 6,05 г (0,05 моля) аллилбромид, 0,005 моля катализатора, 5,6 г (0,1 моля) обезвоженного едкого кали и 30 мл абс. толуола перемешивали 1 ч при 60° в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Колбу охлаждали до $10\text{—}15^\circ$ и смесь экстрагировали эфиром. После удаления эфира сравнением с заведомо известными образцами (ГЖХ) определяли выходы продуктов (табл. 2). Продукты выделяли перегонкой в вакууме (табл. 3).

ՖԵՆՈԼԻ ԵՎ ԱՅԵՏՈՔՍՆՈՒՄԱԿԱԼԻԲՐՈՄԻԴԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԳԻՍՏԵԼՅՈՒՎՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԻՋՅԱԶՈՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Զ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ Ե Ա. Խ. ՆԱԶԱՐԵՅԱՆ

Ֆենոլի և ալիլբրոմիդի ալկիլման ռեակցիայի ուղղութիւնը
միջֆազային կատալիզի պայմաններում կախված է կատալիզատորի տիպից
և կառուցվածքից:

THE REGIOSELECTIVITY OF PHENOL AND ACETOACETIC ACID ALKYLATION IN PTC CONDITIONS

G. H. TOROSSIAN, S. A. HAROUTOUNIAN, S. L. PARAVIAN
and A. Kh. NAZARETIAN

It has been shown that solid/liquid PTC alkylation of phenol and acetoacetic acid depends on catalysts type and structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торосян Г. О., Арутюнян С. А., Тагмазян К. Ц.—ЖОрХ, 1992, т. 28, вып. 10, с. 2103.
2. Торосян Г. О., Арутюнян С. А., Галоян А. М., Назаретян А. Х.—Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1—2, с. 5.
3. Паравян С. Л.—Каталитическое действие ЧАС в реакциях алкилирования органических О—Н и С—Н кислот. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1986, с. 48.
4. Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 11, с. 927.
5. Органикум. Практикум по органической химии, т. 1, 2, М., Мир, 1975, с. 177.
6. Beilstein handbuch der Organischen Chemie Berlin, 1921, f. 3, s. 741.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 20—25 (1994 г.)

УДК 542.944.1

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

ССХІХ РЕГИОХИМИЯ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 2,3-ДИБРОМ-3-ФЕНИЛПРОПИЛЬНУЮ ГРУППУ.

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. О. МАРКАРЯН, Т. А. СААКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 XI 1993

Изучено взаимодействие аммониевых солей, содержащих 2,3-дибром-3-фенилпропильную группу со спиртовым раствором гидроксида калия. Показано, что региохимия дегидробромирования не зависит от стерических радиусов алкильных групп, находящихся у аммониевого азота.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

Ранее было показано, что при дегидробромировании аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную или -бутильную группу, региохимия реакции, в основном, обуславливается стерическими факторами. В случае отсутствия пространственных затруднений со стороны алкильных групп, находящихся у аммониевого азота, преимущественно образуются продукты отщепления атома брома из положения 3, увеличение же стерического радиуса этих групп обуславливает развитие конкурирующего направления—отщепления интернильного атома бро-