

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

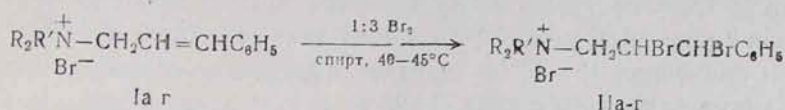
Поступило 1 XI 1993

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.

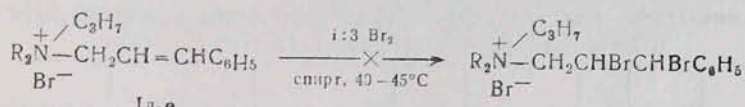
Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

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-

ма [1, 2]. В связи с вышесказанным представлялось интересным изучить дегидробромирование аммониевых солей IIa-г, содержащих 2,3-дибром-3-фенилпропильную группу с целью выявления пределов приложения данной закономерности. Соединения IIa-г синтезированы бромированием аммониевых солей Ia-г, содержащих 3-фенил-2-пропенильную группу, в спиртовой среде, при температуре 40—45°, 3-кратным мольным количеством брома. В более мягких условиях эти соли продуктов присоединения не образуют [3]. Физико-химические константы и данные спектров солей (IIa-г) приведены в табл. 1, 2. Не удалось получить продукты присоединения брома к аммониевым солям Id-е. Собранные пространственные молекулярные модели* с учетом транс-конфигурации 2,3-двойной связи (ПМР, $J_{H_3H_5} = 16,0$ Гц) показывают, что в этих солях пропильная группа сильно экранирует двойную связь.

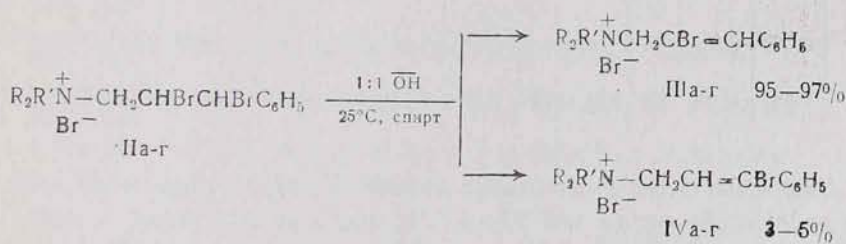


$R = CH_3$ (а, б), C_2H_5 (в, г); $R' = CH_3$ (а, в), C_2H_5 (б, г).



$R = CH_3$ (д), C_2H_5 (е)

Взаимодействие солей IIa-г с эквимольным количеством спиртового раствора гидроксида калия показало, что независимо от стерического радиуса алкильных групп у четвертичного азота происходит региоселективное отщепление атомов брома из положения 3. Отрыв интернильного атома брома колеблется в пределах 3—5% (ПМР). После перекристаллизации из абсолютного этанола основные продукты реакции—соединения IIIa-г удалось выделить в индивидуальном виде (табл. 1, 2).



$R = CH_3$ (а, б), C_2H_5 (в, г); $R' = CH_3$ (а, в), C_2H_5 (б, г)

Отсутствие стерического влияния алкильных групп у аммонийного азота на региохимию дегидробромирования в исследуемых системах можно объяснить сильным экранированием фенильной группой атомов водорода в положении 3.

* Пространственные атомные модели Куртолда фирмы „Crifin and George Ltd“.

Дальнейшее бромирование солей IIIa-г не приводит к образованию продуктов присоединения, что согласуется с данными работы [2].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборах «UR-20» и «Specord 751R» в вазелиновом масле или в KBr, спектры ПМР—на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 50 МГц (растворитель—D₂O) относительно ТМС. Анализ ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе 1-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4 (проявитель—пары йода). Аммониевые соли Ia-е получены алкилированием соответствующих третичных аминов алкилгалогенидами в абсолютном эфире. Данные ПМР спектров солей Ia-е приведены в табл. 2. Аммониевые соли IIa-г получены бромированием соответствующих триалкил-(3-фенил-2-пропенил)аммоний бромидов Ia-г 3-кратным мольным количеством брома при 40—45° в этаноле, обработка—согласно методике [4]. Данные приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Аммониевые соли, содержащие 2,3-дибром-3-фенилпропильную (IIa-г) и 2-дибром-3-фенил-2-пропенильную (IIIa-г) группы

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найден, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N	R _f	ИК спектр, ν , см ⁻¹
IIa	CH ₃	CH ₃	70	106—107	3,65	C ₁₂ H ₁₅ Br ₂ N	3,36	0,52	595
IIб	CH ₃	C ₂ H ₅	72	104—105	3,52	C ₁₃ H ₂₀ Br ₂ N	3,25	0,50	595
IIв	C ₂ H ₅	CH ₃	70	121—122	3,07	C ₁₄ H ₂₂ Br ₂ N	3,15	0,47	590
IIг	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	75	114—115	3,00	C ₁₅ H ₂₄ Br ₂ N	2,05	0,44	590
IIIa	CH ₃	CH ₃	77	вязк.	4,28	C ₁₂ H ₁₅ Br ₂ N	4,17	0,60	575, 690, 760, 1480, 1610, 3060
IIIб	CH ₃	C ₂ H ₅	70	вязк.	4,50	C ₁₃ H ₁₈ Br ₂ N	4,01	0,47	570, 690, 760, 1490, 1610, 3060
IIIв	C ₂ H ₅	CH ₃	77	вязк.	4,00	C ₁₄ H ₂₁ Br ₂ N	3,85	0,44	570, 690, 760, 1610, 3060
IIIг	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	80	119—120	4,14	C ₁₅ H ₂₃ Br ₂ N	3,71	0,55	570, 690, 760, 1480, 1610, 3060

Взаимодействие аммониевых солей (IIa-г) с этанольным раствором гидроксида калия при 20—25°. К раствору 0,02 моля солей IIa-г в 20 мл этанола при 20—25° прибавляли по каплям 0,02 моля 25% этанольного раствора гидроксида калия. После 24 ч выдерживания реакционной смеси в тех же условиях фильтрованием отделяли выпавший осадок бромистого калия. Растворитель отгоняли в умеренном вакууме (40—50 мм рт. ст). Осадок промывали абс. эфиром и сушили. Согласно ПМР спектроскопии, получены соли IIIa-г, содержащие 2-бром-3-фенил-2-пропенильную группу с небольшой (3—5%) примесью солей IVa-г, с 3-бром-3-фенил-2-пропенильной группой. После 2-кратной

Таблица 2

Спектры ПМР исходных аммониевых солей, содержащих 3-фенил-2-пропенильную группу (Ia-e), а также солей (IIa-г) и (IIa-г)

№ соли	Спектр ПМР, δ , м. д., J (Гц)
1	2
Ia	3,12 с (1H, $\overset{+}{N}CH_3$), 4,07 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2$, J=8,0), 6,51 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 7,04 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb} = 16,0$), 7,42—7,75 м (5H, C_6H_5)
Iб	1,34 т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J=8,0), 3,05 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,38 к (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,05 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, J=8,0), 6,53 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 6,39 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb} = 16,0$), 7,63 м (5H, C_6H_5)
Iв	1,34 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J=8,0), 2,94 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,31 к (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,93 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, J=8,0), 6,35 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 7,00 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb} = 16,0$), 7,37—7,70 м (5H, C_6H_5)
Iг	1,34 т (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J=8,0), 3,29 к (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,96 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, J=8,0), 6,33 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 7,00 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb} = 16,0$), 7,42—7,75 м (5H, C_6H_5)
Iд	0,94 т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$, J=8,0), 1,38—2,03 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 3,00 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 2,60—3,40 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2C_2H_5$), 3,98 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, J=8,0), 6,37 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 7,02 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb} = 16,0$), 7,50 м (5H, C_6H_5)
Ie	0,67—1,44 м (9H, 6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ и 3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 1,45—1,87 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 2,74—3,65 м (6H, 4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ и 2H, $\overset{+}{N}CH_2C_2H_5$), 3,75 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH=$, J=8,0), 6,28 д.т. (1H, $CH_2CH=$), 6,91 д (1H, $=CHC_6H_5$, $J_{HaHb} = 16,0$), 7,44 м (5H, C_6H_5)
IIa	3,42 с (9H, $\overset{+}{N}CH_3$), 4,5—4,26 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$), 4,35—4,78 м (1H, CH_2CHBr), 5,35—5,80 м (1H, CHC_6H_5), 7,75 м (5H, C_6H_5)
IIб	1,40 т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J=8,0), 3,25 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,63 к (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,14—4,40 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$), 4,39—4,78 м (1H, CH_2CHBr), 5,26—5,58 м (1H, CHC_6H_5), 7,55 м (5H, C_6H_5)

1	2
IIв	1,33 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2$, $J=8,0$), 3,30 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,65 к (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,15—4,47 м (2H, CH_2CHBr), 4,50—4,87 м (1H, CH_2CHBr), 5,12—5,56 м (1H, CHC_6H_5), 7,43 м (5H, C_6H_5)
IIг	1,38 т (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,65 к (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,09—4,31 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$), 4,41—4,83 м (1H, CHC_6H_5), 7,35 м (5H, C_6H_5)
IIIа	3,14 с (9H, $\overset{+}{N}CH_3$), 4,67 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr=$), 7,57 м (3H, C_6H_5), 7,97 с (1H, =CH)
IIIб	1,16 т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,00 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,27 к (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,56 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr=$), 7,55 м (5H, C_6H_5), 7,91 с (1H, =CH)
IIIв	1,36 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,14 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,52 к (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,49 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr$), 7,62 м (5H, C_6H_5), 7,91 с (1H, =CH)
IIIг	1,11 т (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, $J=8,0$), 3,37 к (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,55 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr=$), 7,48 м (5H, C_6H_5), 7,93 с (1H, =CH)

перекристаллизации из абс. этанола соли IIIа-г получены в индивидуальном виде (табл. 1, 2).

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

CCXIX. 2,3-ԴԻԲՐՈՄ-3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ
ԳԵԶԻԳՐՈՐՈՄՍԱՅՄԱՆ ԹԵԳԻՈՔԻՄԻԱՆ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Հ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱՐՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2,3-դիբրոմ-3-ֆենիլպրոպիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի փոխազդեցությունը կալիումի հիդրօքսիդի 25% սպիրտային լուծույթի հետ: Ցույց է տրված, որ տվյալ դեպքում դեհիդրոբրոմացման ռեգիոքեմիան կախված է ամոնիումային աղոտի մոտ գտնվող ալիլ խմբերի տարածական շառավիղներից:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXIX. THE REGIOCHEMISTRY OF DEHYDROBROMINATION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-DIBROMO-3-PHENYLPROPYL GROUP

A. Kh. GYULNAZARIAN, N. H. MARGARIAN, T. A. SAHAKIAN
and A. T. BABAYAN

Dehydrobromination of ammonium salts containing 2,3-dibromo-3-phenylpropyl group under the action of ethanolic solution of potassium hydroxide has been studied. It has been established that there is no relationship between the regiochemistry of the reaction and the steric radius of alkyl groups at ammonium nitrogen.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т.—ЖОрХ, 1991, т. 27, вып. 5, с. 947.
2. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Евстропов А. Н., Грищенко, Л. И., Шалаурова О. В., Яворовская В. Е., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 4, с. 223.
3. Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 53.
4. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 129.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 25—30 (1994 г.)

УДК 542.947+547.333.5+547.384+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССХХІІ. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ.

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30. IV. 1994

Показано, что соли аммония, содержащие наряду с метоксикарбонилметильной, цианометильной, ацетонильной, фенацильной или N,N-диметиламидометильной 2-бромпропен-2-ильную группу, под действием эфирной (бензольной) суспензии метилата натрия или порошка едкого кали вступают в перегруппировку Стивенса с образованием бромсодержащих непредельных α -диалкиламиноэфиров, нитрилов, кетоноз и амидов с хорошими выходами. В случае соли, содержащей N,N-диметиламидометильную группу, под действием порошка едкого кали в бензоле при 50—60° наряду с основным продуктом образуется также продукт алленового строения.

Табл. 2, библи. ссылок 5.