

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №1-2, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.491.4 + 547.562 + 66.095.253.73

**о-ДИБРОМОМОНОАЗАБЕНЗО-15-КРАУН-5-ЭФИР
И ЕГО БИСАНАЛОГ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ
МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА**

Г. О. ТОРОСЯН, Е. МУСЛУОГЛУ и В. АХСЕН

Ереванский государственный университет
Научный центр Мармара, ТЮБИТАК, Гебзе-Коджаели, Турция
Технологический институт Гебзе, Гебзе-Коджаели, Турция

Поступило 5 XI 1997

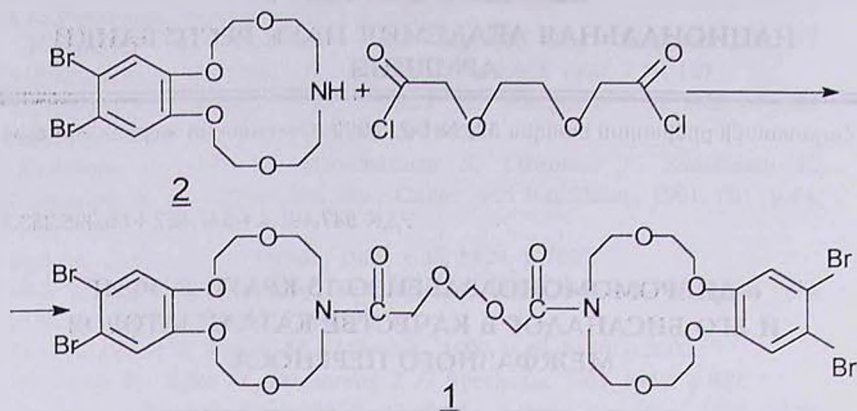
Изучена межфазная каталитическая активность о-/4',5'/-дибромомоноаза-бензо-15-краун-5-эфира и его бисаналога в алкировании тиоцианат-аниона, фенола и ацетамида в двухфазной каталитической системе твердая фаза-жидкость. Каталитическая активность соединений обсуждена в связи с их комплексообразующей способностью по отношению к щелочным металлам.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Со дня открытия краун-эфиров в 1967 г. накоплен богатый материал по их применению в качестве катализаторов межфазного переноса [1]. За последние годы появились новые высокоэффективные краун-эфиры — замещенные (lariat), длинноцепочные (armed) и сдвоенные, бис-аналоги (double) [1]. В большинстве случаев эти соединения проявляют более высокую комплексообразующую способность по сравнению с простыми аналогами и, как следствие, проявляют высокую межфазно-каталитическую активность [1-3].

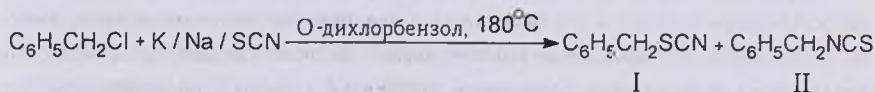
Нами получены новые межфазные катализаторы — N,N'-(3,6-диокса-1,8-диооксооктан-1,8-диил)бис(15,16-о-18',19'-дибро-

момоноазабензо-15-краун-5) (1) и о-(4',5')-дибромомоноазабензо-15-краун-5-эфир (2) [4]. Синтез осуществлен по схеме:



Исследована межфазно-каталитическая активность вновь синтезированных соединений и проведено сравнение с известными образцами.

Исходный краун и его бис-аналог испытаны в модельной реакции бензилирования тиоцианат-аниона [5]. В обоих случаях выход продуктов бензилирования выше с натрийтиоцианатом.



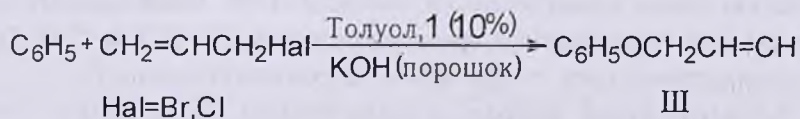
Известна комплексообразующая способность более 1000 краун-эфиров в органических растворителях [1]. Установлено, что почти все 15-членные краун-эфиры проявляют более высокую эффективность по отношению к катиону натрия по сравнению с катионами лития и калия — $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ [2]. В соответствии с этим находится более высокий выход продуктов бензилирования в случае натриевых производных при применении катализаторов 1 и 2 (табл.). Известно, что бис-крауны увеличивают катионосвязывающую активность лигандов прихватыванием катионов более длинными заместителями и созданием пространственных удобств для их экстракции [3], что наблюдается и в нашем случае. Хорошие выходы бензилирования в случае бензо-18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 следует объяснить высокой тенденцией комплексообразования катиона калия в присутствии 18-членных краун-эфиров [6].

Результаты взаимодействия бензилхлорида с твердым KSCN
или NaSCN при 180°C в присутствии 2,5% катализатора,
растворитель — о-дихлорбензол

Катализатор No	Время, мин	MSCN M	Продукты реакции		Общий выход, %	Литера- тура
			I%	II%		
1	20	Na	87,8	12,2	количест.	—
1	90	Na	45,7	54,3	количест.	—
1	90	K	61,7	—	61,7	—
1	110	K	97,5	2,5	количест.	—
2	90	Na	70,0	5,0	75,0	—
2	120	Na	70,6	19,4	количест.	—
2	90	K	37,0	—	37,0	—
2	160	K	95,0	5,0	количест.	—
бензо-15-краун-5	90	K	71,0	—	71,0	[5]
15-краун-5	90	K	46,0	54,0	количест.	[5]
18-краун-6	90	K	51,0	49,0	количест.	[5]
дибензо-18-краун-6	90	K	29,0	71,0	количест.	[5]

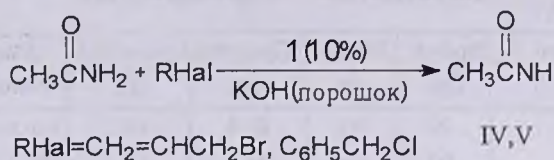
Каталитическая активность вновь синтезированного бис-краун-эфира была испытана и на примере других реакций алкилирования.

Исследовано алкилирование фенола аллилбромидом и аллилхлоридом. В двухфазной каталитической системе твердая фаза-жидкость в основном получается аллилфениловый эфир — продукт О-алкилирования [7]. Бис-краун-эфир 1 проявляет высокую каталитическую активность в этой реакции. Как и следовало ожидать, аллилбромид более эффективен и за 30 мин приводит к аллилфениловому эфиру с выходом 76%, в то время как с хлоридом выход всего 22% (при 30°C).



Необходимо отметить, что в тех же условиях с ТЭБАХ выход аллилфенилового эфира 59% [7].

Катализатор 1 оказался эффективным и при синтезе N-моноалкилпроизводных ацетамида взаимодействием алкилгалогенидов с ацетамидом в той же системе без растворителя.



12-часовое нагревание ацетамида с аллилбромидом при 60°C привело к образованию N-аллилацетамида с выходом 38%. Соответственно с бензилхлоридом получен N-бензилацетамид (V) с выходом 74%.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на приборе "Bruker AC-200", внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20". ГЖХ проводили на хроматографе марки "ЛХМ-8МД" с детектором по теплопроводности; колонки из нержавеющей стали размером 2 м × 3 мм; наполнители — 7% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW-HMDS (0,26-0,36 мм) и 5% карбовакс 20 М на хроматоне N-AW-HMDS (0,126-0,160 мм) и 5% хроматоне ДМЦС (0,400-0,630 мм); газ-носитель — гелий (скорость 30-60 мл/мин), температура колонок 120-140°.

Бензилирование тиоцианата бензилхлоридом осуществлено смешением 1,25 г (10 ммоль) бензилхлорида, 1,25 г (12,5 ммоль) KSCN или 1,0 г (12,5 ммоль) NaSCN, 0,25 ммоль катализатора в 10 мл о-дихлорбензола при 180°C. Осадок отфильтровывали, промывали хлороформом. Хлороформный раствор промывали водой и высушивали Na₂SO₄. После удаления растворителя реакцию смесь анализировали методом ЯМР. Метиленовые водороды бензилтиоцианата проявляются при 3,71-3,75 (в C₆H₄Cl₂), бензилизотиоцианата — при 4,24-4,28, соответственно [5].

Алкилирование фенола аллилбромидом осуществлено смешением 0,47 г (5 ммоль) фенола, 0,6 г (5 ммоль) аллилбромида, 0,56 г (10 ммоль) КОН и 0,4 г (0,5 ммоль) катализатора 1 и 5 мл толуола при 60°C в течение 30 мин. Продукты экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили Na₂SO₄. После удаления

растворителя реакцию смесь анализировали методом ГЖХ. Аллилфениловый эфир выделяли перегонкой под вакуумом. Получено 0,51 г (76%) аллилфенилового эфира [7].

Алкилирование фенола аллилхлоридом осуществлено аналогичным образом при 30°C. Выход 0,15 г (22%) аллилфенилового эфира.

Алкилирование ацетамида аллилбромидом осуществлено смешением 0,6 г (10 ммоль) ацетамида, 1,45 г (12 ммоль) аллилбромид, 2,24 г (40 ммоль) КОН и 0,8 г (1 ммоль) катализатора I при 60°C в течение 12 ч. Реакционную смесь промывали соляной кислотой, продукты реакции экстрагировали хлороформом и высушивали MgSO₄. После удаления хлороформа остаток перегоняли под вакуумом. Получено 0,38 г (38%) N-аллилацетамида [8].

Алкилирование ацетамида бензилхлоридом осуществлено аналогичным образом, из 1,52 г (12 ммоль) бензилхлорида при 120°C в течение 3 ч. Получено 1,1 г (74%) N-бензилацетамида [9].

o-ԴԻԲՐՈՄՈՄՈՆՈԱԶԱԲԵՆԶՈ-15-ԿՐԱՈՒՆ-5-ԵԹԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱ ԲԻՍՆԱԼՈԳԸ ՈՐՊԵՍ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՍԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Է. ՄՈՒՍԼՈՒԳՆԼՈՒ և Վ. ԱՀՍԵՆ

Ուսումնասիրված է *o*-դիբրոմոմոնազաբենզո-(15-կրաուն-5) եթերի և նրա բիսանալոգի միջֆազային կատալիտիկ ակտիվությունը թիոցլանատ-անիոնի, ֆենոլի և սցետամիդի ալկիլման ռեակցիաներում: Կատալիտիկ ակտիվությունը բնորոշվում է միացությունների հիմնային մետաղների հետ կոմպլեքսազոդյացմանը համապատասխան: Ցույց է տրված բնակրաուն եթերի՝ *N,N*1-3,6-դիօքսա-1,8-դիօքսոկտան-1,8-դիլի/բիս/1,5,16-դիցիամոմոնազաբենզո-15-կրաուն-5/-բարձր միջֆազակատալիտիկ ակտիվությունը ուսումնասիրվող ռեակցիաներում:

o-DIBROMOMONOAZABENZO-15-CROWN-5-ETHER AND HIS BISANALOGUE AS PHASE-TRANSFER CATALYSTS

G. O. TOROSYAN, E. MUSLUOGLU and V. AHSEN

Phase Transfer Catalyst activities of *o*-dibromomonoazabenz-15-crown-5(2) and bisanalogue (1) recently synthesized have been studied.

The complexation of for over 1000 crowns have been determined in organic solvents. In this case we have been tried to compare our results for benzylation of thocyanate with certain fact about complexation capability of crown ethers with metal ions – Na and K. Thus, all 15-membered crown ethers were confirmed to

exhibit Na ion selectivity higher than those for the K. Therefore, it can be explained high yield for benzylthiocyanate from NaSCN for the catalyst 2. It has been shown higher catalytic activity for biscrown ether (1).

We have higher activity for benzylthiocyanate-I/isothiocyanate-II/synthesis from KSCN in the presence of dibenzo-18 crown-6. This result was connected with higher complexation activities of dibenzo-18 crown-6 for K than those for Na. The reaction progress was monitored for thiocyanate by NMR spectroscopy of the organic phase.

The same ether (1) has higher catalytic activity in the phenol and acetamide alkylation. The allylphenyl ether (III) was obtained by 76% yield after 30 min at 60°C with allyl bromide. The same III was obtained by 22% yield after 30 min at 30°C with allyl chloride.

The acetamide alkylation has been investigated with allyl bromide and benzyl chloride reactions N-allylacetamide (IY) was obtained by 38% yield after 12 hours at 60°C with allyl bromide and N-benzylacetamide (Y) – obtained by 74% yield after 3 hours at 120°C with allyl chloride.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Izatt R.M., Pawlak P., Bradshaw J.S., Bruening R.L. // Chem.Rev., 1991, v.91, №8, p.1721.
- [2] Tsukube M., Inoue T., Mori K. // J.Org.Chem., 1994, v.59, №39, p.8047.
- [3] Tsukube M., Uenishi J., Migaki H., Kikkawa K., Tanaka T., Wakabayashi S., Oae Sh. // J.Org.Chem., 1993, v.58, №26, p.4389.
- [4] Mustuoglu E., Ahsen V., Gul A., Bekaroglu O. // Chem.Ber., 1991, 124(B), p.2531.
- [5] Dehmlow E.V., Torosyan G. // Naturforsch., 1990, v.45b, p.1091.
- [6] Wohrle D., Schumann B., Smids V. // Makromol. Chem., Makromol. Symp., 1987, v.8, p.195.
- [7] Паравян С.Л., Торосян Г.О., Бабаян А.Т. // Тезисы докладов, VI Международная конференция по органическому синтезу. М., 1986, с.187.
- [8] Торосян Г.О., Тагмазян Н.К., Паравян С.Л., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1981, т.34, №6, с.470.
- [9] Торосян Г.О., Тагмазян Н.К., Бабаян А.Т. // ЖОрХ, 1984, т.20, вып.3, с.506.