

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, член-корр. АН Армянской ССР, и М. Г. Инджикян

Алкилирование в водной среде в присутствии четвертичных  
 аммониевых солей

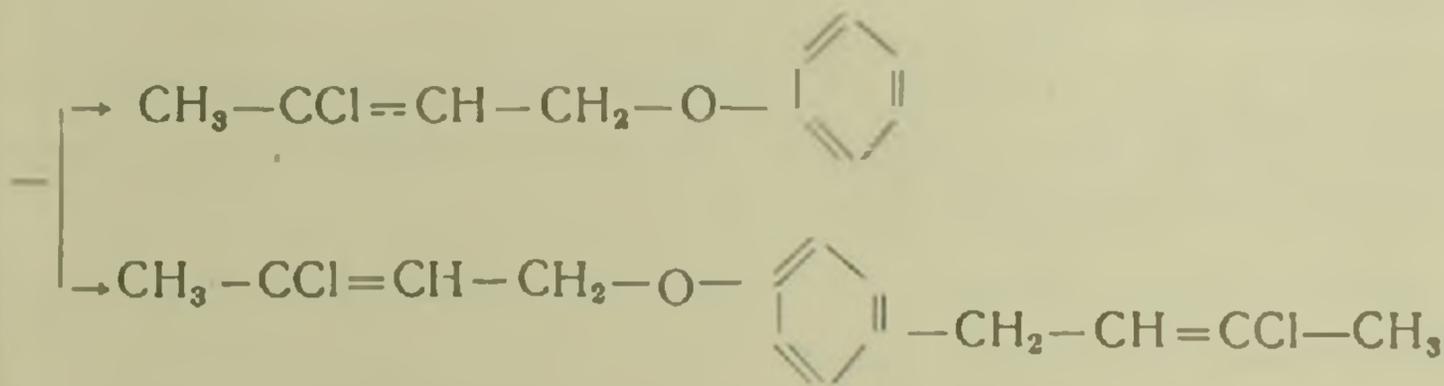
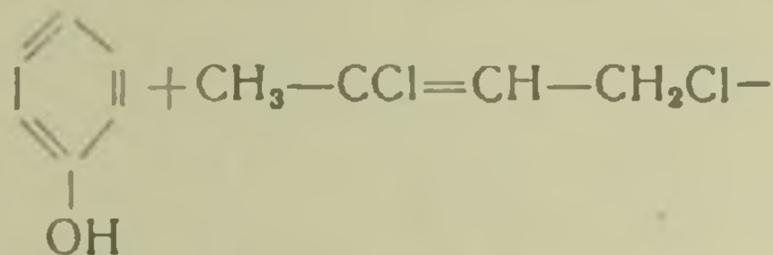
О- и S- алкилирование

(Представлено 10.V.1958)

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли катализируют реакцию С- и N-алкилирования галоидными алкилами в водно-щелочной среде (1,2). Были получены экспериментальные данные, говорящие в пользу предположения, что роль солей в этой реакции заключается в образовании тетраалкиламмониевых производных алкилируемых соединений (3).

Настоящая статья посвящена распространению этой реакции на кислород и серу.

Исследования показали, что при алкилировании фенола 1,3-дихлорбутеном-2 наряду с 3-хлорбутен-2-илфениловым эфиром образуется 3-хлорбутен-2-иловый эфир p-(3-хлорбутен-2-ил)-фенола.



Возможность образования 3-хлорбутен-2-илового эфира p-(3-хлорбутен-2-ил)-фенола в результате алкилирования в ядро первоначально образующегося 3-хлорбутен-2-илфенилового эфира или кислородалкилирования продукта его перегруппировки исключается опытами, показывающими устойчивость 3-хлорбутен-2-илфенилового эфира в условиях реакции как при добавлении 1,3-дихлорбутена-2, так и в его отсутствии.

Образование 3-хлорбутен-2-илового эфира p-(3-хлорбутен-2-ил)-фенола может быть объяснено непосредственным углеродалкилирова-

нием в ядро в результате реакции с переносом реакционного центра и последующим кислороалкилированием образующегося *p*-(3-хлорбутен-2-ил)-фенола. Отсутствие промежуточного продукта углеродаалкилирования обусловлено, по-видимому, его большей реакционной способностью по сравнению с фенолом.

Присутствие каталитических количеств четвертичных аммониевых солей хлористого диметилдбензиламмония (I) и хлористого диметилбензил-(3-хлорбутен-2-ил)-аммония (II) влияет не столько на общий выход продуктов алкилирования фенола в водно-щелочной среде, сколько на соотношение выходов продуктов *C*- и *O*-алкилирования, сильно повышая количество последнего (табл. 1).

Таблица 1

Выход продуктов алкилирования фенола за 25 мин. при температуре кипящей водяной бани, считая на фенол

Выход в %	При эквимолекулярном соотношении компонентов			При двойном молярном количестве 1,3-дихлорбутена-2 и щелочи		
	10н КОН	10н КОН + I	10н КОН + II	10н КОН	10н КОН + I	10н КОН + II
моно	30,6	46,5	67	46	78,6	80,5
ди	23,5	11	7,6	25	11,2	12,8

Образование двух рядов производных возможно и при алкилировании ацетоуксусного эфира. При взаимодействии последнего с 1,3-дихлорбутеном-2 наряду с 3-хлорбутен-2-илацетоуксусным эфиром (I) образуется значительное количество продукта дизамещения. Идентификация продукта дизамещения, проведенная нами, показала, что он также представляет собой исключительно продукт *C*-алкилирования. При кипячении со спиртовым раствором едкого кали ди-(3-хлорбутен-2-ил)-ацетоуксусный эфир полностью превращается в ди-(3-хлорбутен-2-ил)-уксусную кислоту.

Присутствие четвертичной аммониевой соли явно сказывается на реакции алкилирования бензилового спирта, тиофенола и этилмеркаптана 1,3-дихлорбутеном-2 (табл. 2).

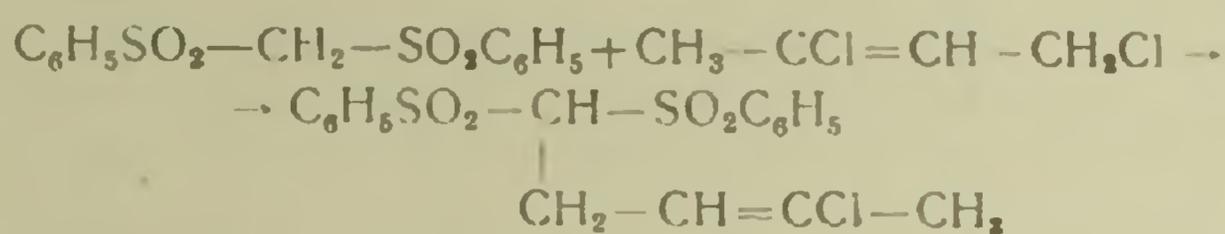
Таблица 2

Алкилирование 1,3-дихлорбутеном-2

Алкилируемое соединение	Щелочь и до-бавл. соль	Продолж. реакции в мин.	Температура водяной бани	Выход %
Бензиловый спирт	10н КОН 10л КОН + I	25 25	Кипящая	40 64,1
Тиофенол	5н КОН 5н КОН + I	5 5	40°	61 86,9
Этилмеркаптан	5н КОН 5н КОН + I	5 5	Кипящая	37,3 68,7

В качестве единственного продукта реакции при алкилировании тиофенола образуется 3-хлорбутен-2-илфенилсульфид. Отсутствие продукта алкилирования в ядро в отличие от фенола указывает на то, что тиофенол не обладает склонностью к реакциям с переносом реакционного центра.

Влияние хлористого диметилдибензиламмония было замечено и при алкилировании ди-(фенилсульфонил)-метана 1,3-дихлорбутеном-2. Выход моноалкилированного (3-хлорбутен-2-ил)-ди-(фенилсульфонил)-метана в присутствии катализатора при температуре кипящей водяной бани в течение 25 мин. составил 94,1%. Как известно, реакция алкилирования β-дисульфонон приводит обычно к образованию продуктов дизамещения (4). По-видимому, алкилирование в водной среде может быть рекомендовано как удобный способ получения моноалкильных производных β-дисульфонон.



Алкилирование всех перечисленных соединений проводилось аналогичным способом. К тщательно перемешиваемой смеси алкилируемого соединения и 1,3-дихлорбутена-2 постепенно прибавлялся раствор щелочи. Затем реакционная смесь разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. В случае фенола, тиофенола и этилмеркаптана эфирная вытяжка промывалась щелочью для удаления непрореагировавшего исходного соединения и после сушки и отгонки растворителя перегонялась в вакууме, в случае бензилового спирта просто сушилась и перегонялась. (3-хлорбутен-2-ил)-ди-(фенилсульфонил)-метан при попытке перегнать в вакууме полностью разлагается. Поэтому остаток эфирной вытяжки после удаления растворителя и 1,3-дихлорбутена-2\* перекристаллизовывался из метилового спирта.

Ди-(3-хлорбутен-2-ил)-уксусная кислота извлекалась из щелочного спиртового раствора разбавлением водой и подкислением.

Физические константы и результаты элементарного анализа тех из полученных соединений, которые не описаны в литературе, приводятся в табл. 3.

**Выводы.** 1. Каталитическая реакция алкилирования в водно-щелочной среде распространена на спирты и меркаптаны.

2. Показано, что четвертичные аммониевые соли могут служить удобными катализаторами для легкого и быстрого получения эфиров фенола и моноалкильных производных β-дисульфонон.

\* В этом опыте был взят избыток 1,3-дихлорбутена-2 для растворения ди-(фенилсульфонил)-метана.

Таблица 3

## Физические константы и результаты элементарного анализа

Формулы соединений	T кип. в °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
I $C_6H_5-S-CH_2-CH=CCl-CH_3$	168—171(8.м.м)	1,1398	1,4885	77,41	77,31	21,99	2,94
II $C_2H_5-S-CH_2-CH=CCl-CH_3$	183—184(9.м.м)	1,1740	1,4990	59,03	58,71	29,37	29,9
III $CH_3-CCl=CH-CH_2-\begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CO-CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$	143—144(15.м.м)	1,1322	1,5805	58,37	57,25	16,93	17,8
IV $CH_3-CCl=CH-CH_2-\begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$	74—75(25.м.м)	1,0289	1,484	42,69	43,38	22,91	23,58
V $CH_3-CCl=CH-CH_2-\begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} SO_2C_6H_5 \\ H \end{matrix}$	Т. пл. 93°	—	—	—	—	8,92	9,2

3. Ди-(3-хлорбутен-2-ил)-ацетоуксусный эфир, ди-(3-хлорбутен-2-ил)-уксусная кислота, 3-хлорбутен-2-илфенилсульфид, 3-хлорбутен-2-илэтилсульфид, (3-хлорбутен-2-ил)-ди-(фенилсульфонил)-метан описываются впервые.

Институт органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ ԵՎ Ս. Գ. ԻՆՋԻԿՅԱՆ

**Օւկիլուումը ջրային միջավայրում չորրորդային ամոնիակային աղերի  
ցերկայութիւամբ**

Օ- և S- ալկիլում

Նախորդ հոդվածներում ցույց էին տրվել, որ չորրորդային ամոնիակային աղերը կատալիզում են C- և N- ալկիլման ռեակցիաները ալկիլ հալոիդներով ջրա-հիմնային միջավայրում: Ստացված էին նաև տվյալներ, որոնք խոսում էին հոգուտ այն ենթադրության, որ չորրորդային աղերի դերը այս ռեակցիայում կայանում է ալկիլվոդ միացության հետ տետրաալկիլամոնիակային ածանցյալների գոյացնելու մեջ:

Ներկա հոդվածը նվիրված է այդ ռեակցիայի տարածմանը թթվածնի և ծծումբի ալկիլման վրա:

Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ ֆենոլը 1, 3-դիքլորբուտենով ալկիլացնելիս 3-քլորբուտենիլ-ֆենիլ եթերի հետ մեկտեղ առաջանում է նաև P-(3-քլորբուտեն-2-իլ)-ֆենոլի 3-քլորբուտեն-2-իլ եթերը: Վերջինի ստացումը կարելի է բացատրել ռեակցիոն կենտրոնի տեղափոխման հետևանքով արոմատիկ կորիզի C-ալկիլմամբ, ապա ստացված P-(3-քլորբուտեն-2-իլ) - ֆենոլի O-ալկիլումով:

Ինչպես երևում է 1 աղյուսակից չորրորդային ամոնիակային աղերը կարելի է կիրառել որպես հարմար կատալիզատորներ ֆենոլի եթերների արագ և հեշտ ստացման համար:

Չորրորդային ամոնիակային աղերը կատալիզում են նաև 1, 3-դիքլորբուտենով բենզիլ սպիրտի, տիոֆենոլի, էթիլմերկապտանի և դի-(ֆենիլսուլֆոնիլ)-մեթանի ալկիլումը:

Դի-(ֆենիլսուլֆոնիլ)-մեթանի դեպքում, որպես ալկիլման արդյունք ստացվել է (3-քլորբուտեն-2-իլ)-դի-(ֆենիլսուլֆոնիլ)-մեթան 96,1 % ելքով:

Քանի որ դրականության մեջ հայտնի եղանակներով 3-դիսուլֆոնների ալկիլման մամանակ հիմնականում ստացվում են դիալկիլման պրոդուկտներ, ապա ալկիլումը ջրա-հիմնային միջավայրում կարելի է օգտագործել 3-դիսուլֆոնների մոնոալկիլ ածանցյալների ստացման համար:

**ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ**

<sup>1</sup> А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян и Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).  
<sup>2</sup> А. Т. Бабаян и А. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, Серия тех. наук, VIII, 4, 81 (1955).  
<sup>3</sup> А. Т. Бабаян и М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957). <sup>4</sup> М. В. Крокин, У. Ам. Chem. Soc. 74, 1225 (1955).