

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

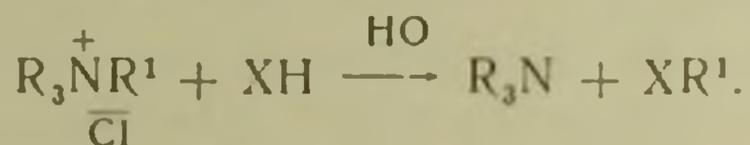
А. Т. Бабаян, член-корресп. АН Армянской ССР, М. Г. Инджикян и Т. А. Азизян

Алкилирование в водной среде при помощи четвертичных  
 аммониевых солей

(Представлено 7. III 1960)

Было установлено, что четвертичные соли аммония катализируют реакцию С- и N-алкирования галоидными алкилами в воднощелочной среде (1, 2). Показано, что радикалы аммониевого соединения не принимают участия в этой реакции и алкилирование происходит только за счет добавляемого галоидного алкила. Получены экспериментальные данные, говорящие в пользу предположения, что роль аммониевых солей в этой реакции заключается в образовании тетраалкиламмониевых производных алкилируемых соединений (3). Далее реакция эта была распространена на О- и S-алкилирование (4).

Настоящая статья посвящена распространению О- и N-алкилирования на новые примеры, а также выяснению возможности осуществления в водно-щелочной среде реакции алкилирования при помощи четвертичных аммониевых солей, в которой алкилирующим агентом являлось бы само аммониевое соединение:

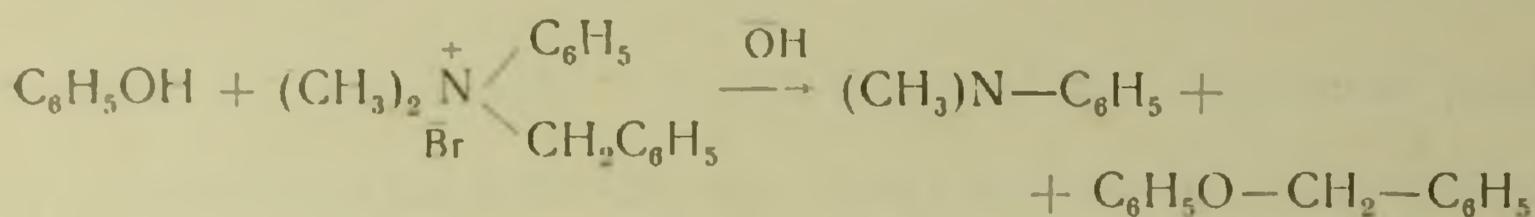


Употребляемые нами в качестве катализаторов четвертичные аммониевые соли: диметилдихлорбутен-2-ил-аммония (1), диметилдипензиламмония, тетраметиламмония и триметилфениламмония (2) не способны сами алкилировать в водно-щелочной среде при температуре кипящей водяной бани. Поэтому неудивительно, что при наличии в реакционной смеси галоидного алкила происходит алкилирование именно этим галоидным алкилом.

Как известно, наличие фенильного радикала в аммониевом комплексе облегчает реакцию термического расщепления последнего (5, 6). Это влияние фенильного радикала наблюдалось нами при концентрировании спиртовых растворов гидроокиси диметилфенилбензиламмония и диметилдипензиламмония при комнатной температуре. В то время как гидроокись диметилфенилбензиламмония в этих условиях полностью расщепляется с образованием диметиланилина, гидроокись диметилдипензиламмония вовсе не подвергается изменению.

Это указывало на возможность применения бромистого диметилфенилбензиламмония в качестве алкилирующего агента в воднощелочной среде.

Опыты показали, что бромистый диметилфенилбензиламмоний реагирует с фенолом в воднощелочной среде при температуре кипящей водяной бани с образованием фенилбензилового эфира с выходом 41,3% при продолжительности взаимодействия 25 минут и 60% при двухчасовом нагревании смеси.



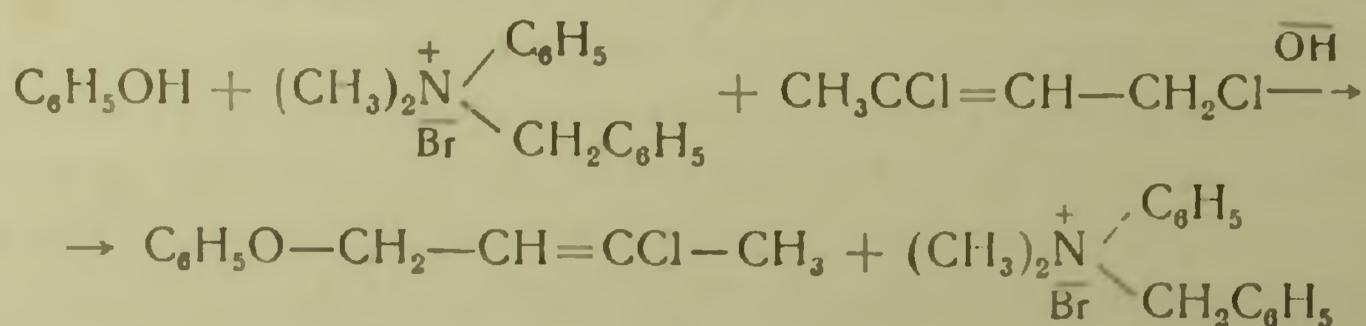
В аналогичных условиях хлористый диметилдибензиламмоний с фенолом не реагирует — и возвращается обратно в неизменном виде. Алкилирование протекает только после концентрирования реакционной смеси, отгонкой части воды, при температуре в 110—115°.

Алкилировать ацетоуксусный эфир в воднощелочной среде не удалось ни хлористым диметилдибензиламмонием, ни бромистым диметилфенилбензиламмонием. В обоих случаях исходная четвертичная соль почти полностью возвращается обратно вместе с продуктами разложения ацетоуксусного эфира.

Алкилировать ацетоуксусный эфир бромистым диметилфенилбензиламмонием удалось при 6 часовом нагревании эквимолекулярной смеси обоих продуктов на кипящей водяной бане. Выход бензилацетоуксусного эфира 30% теоретического.

Полное разложение ацетоуксусного эфира при его нагревании в воднощелочной среде с бромистым диметилфенилбензиламмонием и образование продуктов его алкилирования в аналогичных условиях при наличии галоидного алкила (1, 3) явно свидетельствует о том, что по своей скорости реакция алкилирования галоидными алкилами намного превосходит не только реакцию алкилирования четвертичной аммониевой солью, но и реакцию расщепления ацетоуксусного эфира водной щелочью.

Приведенные опыты с ацетоуксусным эфиром уже говорили о том, что и в случае нерасщепляющегося алкилируемого соединения не удастся осуществить реакцию алкилирования бромистым диметилфенилбензиламмонием в присутствии галоидного алкила. И действительно, при нагревании фенола с эквимолекулярной смесью 1,3-дихлорбутена-2, бромистого диметилфенилбензиламмония и водной щелочи на кипящей водяной бане был получен только продукт алкилирования 1,3-дихлорбутеном-2.

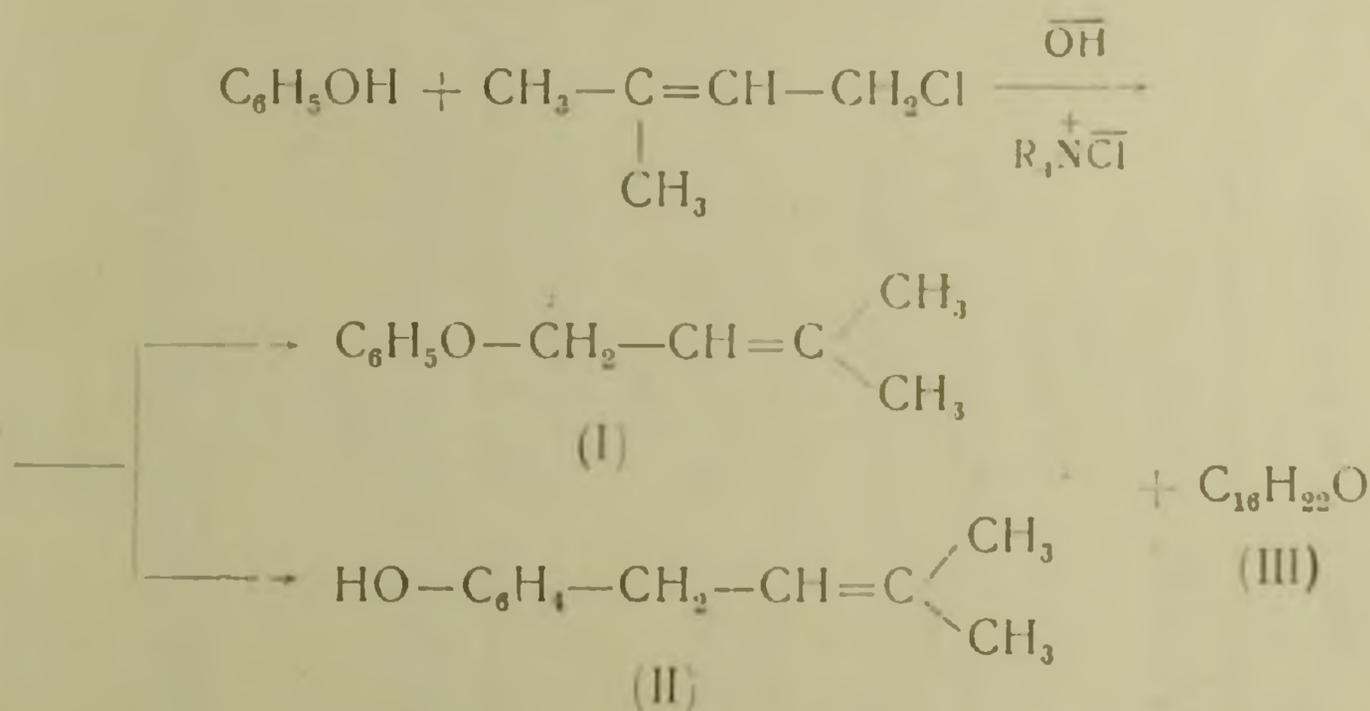


Аммониевая соль почти полностью вернулась обратно в неизменном виде.

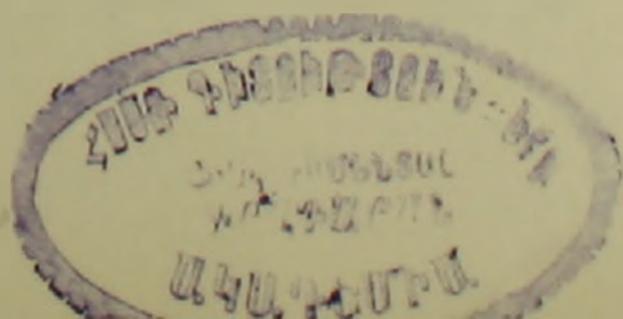
Интересно отметить, что в данных условиях, в отличие от алкилирования фенола тем же 1,3-дихлорбутеном-2, но в присутствии лишь каталитических количеств аммониевой соли (3), реакция не сопровождается алкилированием в ядро и приводит почти исключительно к образованию продукта О-алкилирования. Выход 3-хлорбутен-2-илового эфира фенола за 25 минут 52%, продуктов диалкилирования не более 1%. Эти данные находятся в согласии с ранее сделанным наблюдением о том, что наличие четвертичной аммониевой соли при алкилировании фенола галоидными алкилами в водно-щелочной среде повышает выход продукта О-алкилирования (3).

Ранее сообщалось (4), что при алкилировании фенола 1,3-дихлорбутеном-2 в воднощелочной среде наряду с эфиром фенола образуется и эфир пара-алкилфенола. Образование последнего было объяснено непосредственным углеродалкилированием в ядро с последующим кислородалкилированием образовавшегося алкилфенола. Отсутствие промежуточного продукта углеродалкилирования объяснялось его большой реакционной способностью. В настоящей работе, изменив порядок прибавления компонентов, а именно прибавляя 1,3-дихлорбутен-2 к раствору фенола в водной щелочи, нам удалось наряду с эфиром выделить также и пара-(3-хлорбутен-2-ил)-фенол (6) в количестве 11% теоретического.

Аналогичные результаты были получены также и при алкилировании фенола 1-хлор-3-метилбутеном-2:



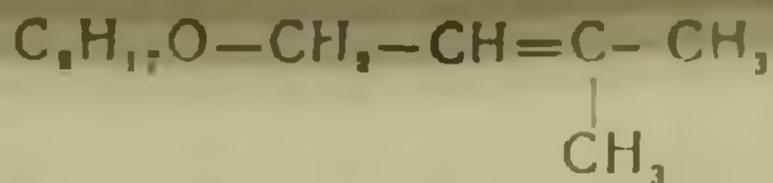
Строение продукта кислородалкилирования, т. е. 3-метилбутен-2-яливого эфира фенола (I) было установлено окислением его в феноксиуксусную кислоту. Названный эфир был синтезирован нами также и взаимодействием фенола с 1-хлор-3-метил-бутеном-2 в среде ацетона в присутствии поташа (9). При этом эфир оказался единственным продуктом и его константы совпали с константами, полученными для (I). Эфир этот также был окислен марганцевокислым калием. Смешанная проба кислот, полученных в результате окисления (I) и



Продукты O- и N-алкилирования галоидными алкилами в подщелочной среде в присутствии каталитических количеств в четвертичной аммониевой соли при температуре кипящей водяной бани

Исходные соединения	Полученное соединение	Выход в %	Т. к. в °С	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	% С		% Н		Примечание
						найд.	выч.	найд.	выч.	
Фенол и 1-хлор-3-метил- бутен-2	$C_6H_5O-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_3$	18,3	91-92 (6 м.м)	1,0046	1,5261	81,49	81,48	9,06	8,64	
	$HO-C_6H_4-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_3$	28	120-130 (6 м.м)	0,9992	1,5385	80,78	81,48	8,88	8,64	
			130-140 (6 м.м)	0,9886	1,5385	81,21	81,48	8,97	8,64	
	$C_{16}H_{22}O$	14,56	160-170 (6 м.м)	0,9674	1,5345	83,59	83,47	9,85	9,56	
			170-180 (6 м.м)	0,9624	1,5361	83,40	83,47	9,69	9,56	
Фенол и 1-хлор-3-метил-5-ме- токсипентен-2	$C_6H_5O-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2OCH_3$	70	129-131 (6 м.м)	0,9992	1,5113	75,24	75,72	8,88	8,73	Молярное соотно- шение фено- ла-галоидного алкила и щело- чи 1:2:2
	$O-C_6H_4-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2OCH_3$	26	185-190 (6 м.м)	1,0023	1,5150	75,75	75,4	9,76	9,43	
Этанол и 1-хлор- -3-метил-5-меток- сипентен-2	$C_2H_5O-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2OCH_3$	42,2	75-78 (18 м.м)	0,8290	1,4350	68,34	67,22	11,40	11,00	

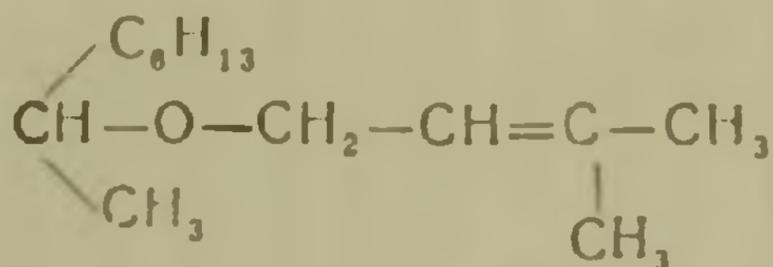
Н-октанол 1 и  
1-хлор-3-метилбу-  
тен-2



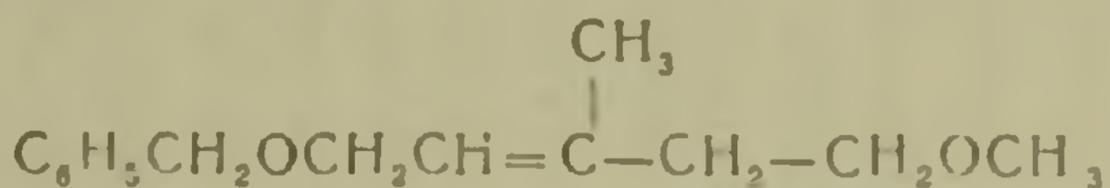
Н-октанол-1 и  
1,3-дихлорбутен-2



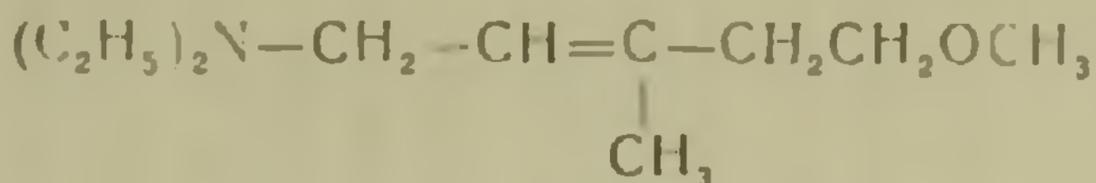
Н-октанол-2 и  
1-хлор-3-метилбутен-2



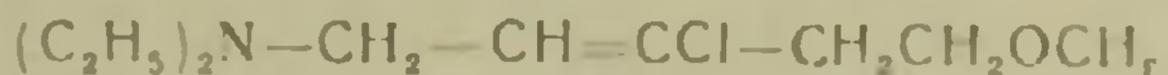
Бензиловый спирт  
и 1-хлор-3-метил-  
5-метоксипентен-2



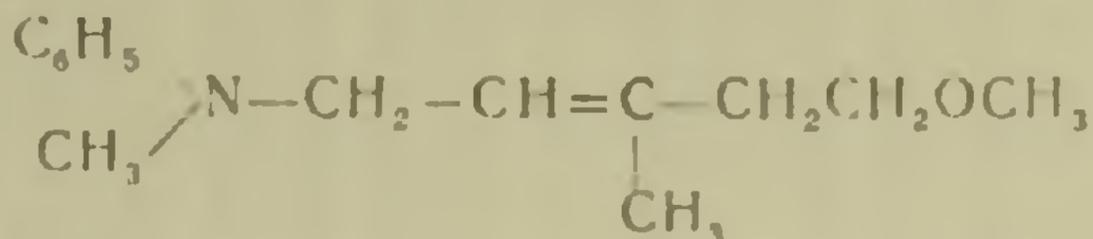
Диэтиламин и  
1-хлор-3-метил-  
5-метоксипентен-2



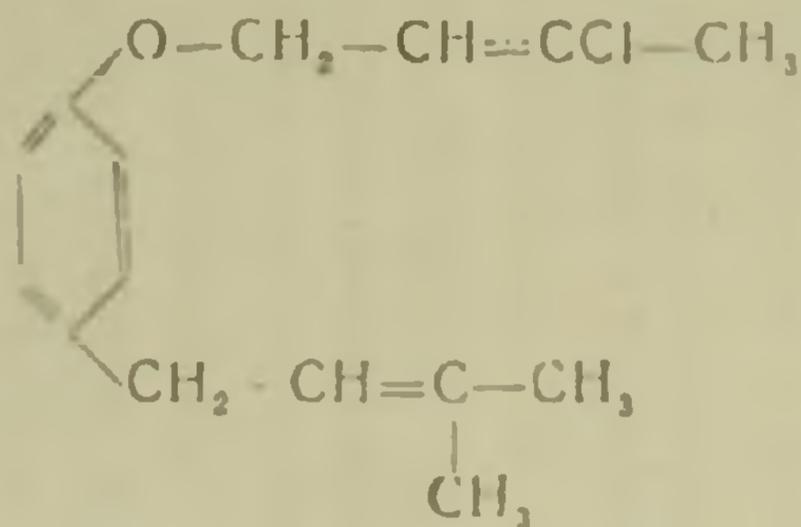
Диэтиламин и  
1,3-дихлор-5-меток-  
сипентен-2



Метиланилин и 1-хлор-  
3-метил-5-метокси-  
пентен-2



р (3-метилбутен-  
2-ил)-фенол и  
1,3-дихлорбутен-2



\* В ацетоновой среде в присутствии поташа,

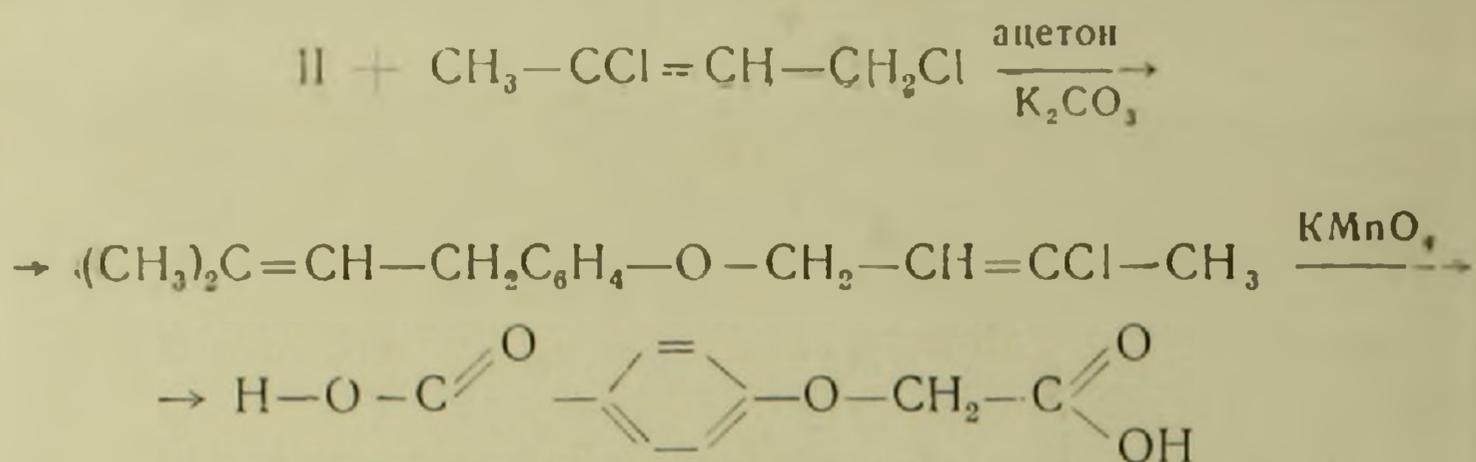
31.2	90—94 (7 .м.м)	0.8100	1.4378	78.00	78.27	13.00	13.19
21.1	110—112 (9 .м.м)	0.9111	1.4501	[ $\begin{matrix} \% \text{Cl} \\ 16.19 & 16.70 \end{matrix}$ ]		—	—
22.2	105—115 (12 .м.м)	0.8421	1.4470	78.31	78.27	12.68	13.19
42.3	157—161 (16 .м.м)	0.9881	1.4990	76.59	76.36	8.81	9.09
83	105—106 (40 .м.м)	0.8623	1.4451	[ $\begin{matrix} \% \text{N} \\ 7.62 & 7.56 \end{matrix}$ ]		—	—
81.5	113—114 (16 .м.м)	0.953	1.4564	[ $\begin{matrix} \% \text{N} \\ 6.81 & 6.80 \end{matrix}$ ]		18.00	17.27
60.5	173 (8 .м.м)	1.0880	1.5165	[ $\begin{matrix} \% \text{N} \\ 6.19 & 5.85 \end{matrix}$ ]		15.19	14.82
43.1	154—157 (8 .м.м)	1.0314	1.5380	—	—	13.71	14.10

т. пл. пикрата  
180°

т. пл. подмети-  
лата 82—83°  
[10]

продукта кислородалкилирования фенола в ацетоновой среде, не дала депрессии температуры плавления.

Строение продукта моноуглеродалкилирования (II) было установлено превращением его в 3-хлорбутен-2-иловый эфир, в среде ацетона, и последующим окислением в паракарбоксифеноксиксусную кислоту:



Строение третьего продукта  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$  пока не установлено.

На примере алкилирования фенола, бензилового спирта и метиланилина установлено, что выход продуктов алкилирования в водно-щелочной среде, в отличие от алкилирования ацетоуксусного эфира (3), не меняется существенно как при замене едкого кали едким натрием или литием, так и при добавлении к реакционной смеси хлористых солей этих щелочных металлов.

Взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с водной щелочью в присутствии и отсутствии четвертичной аммониевой соли установлено каталитическое действие аммониевой соли на реакцию гидролиза. Образование  $\bar{\text{C}}$  за 25 минут 0,48 г-ат в присутствии аммониевой соли и 0,13 г-ат в отсутствии.

Опыты по взаимодействию фенола с бромистым диметилфенилбензиламмонием проводились следующим образом: Смесь эквимолекулярных количеств алкилируемого соединения, аммониевой соли и 10-нормального водного раствора щелочи тщательно перемешивалась в течение 25 минут при температуре кипящей водяной бани. Затем смесь экстрагировалась эфиром. Эфирная вытяжка промывалась сначала вычисленным количеством соляной кислоты, для отделения образовавшегося диметиланилина, затем водной щелочью для удаления leftover в реакцию фенола, сушилась и перегонялась.

При алкилировании галоидными алкилами и тщательно перемешиваемой эквимолекулярной смеси алкилируемого соединения и галоидного алкила в присутствии каталитических количеств хлористого диметилдибензиламмония в течение 20 минут прибавлялось эквимолекулярное количество 40% водного раствора едкого кали, после чего смесь перемешивалась еще 5 минут. Затем обычной обработкой извлекались продукты алкилирования. В опытах 1—3 порядок прибавления компонентов иной — к щелочному раствору фенола прибавлялся галоидный алкил.

Выхода продуктов алкилирования октанолов существенно не из-

менялись как от порядка прибавления компонентов, так и от увеличения продолжительности взаимодействия от 10 до 25 минут.

Реакция алкилирования октанола, по-видимому, по своей скорости значительно уступает скорости реакции гидролиза галоидного алкила в условиях реакции.

**В ы в о д ы.** Показано, что гидроокись диметилфенилбензиламмония при концентрировании ее спиртового раствора при комнатной температуре почти полностью разлагается с образованием диметиланилина.

Установлено, что бромистый диметилбензиламмоний алкилирует фенол в присутствии водной щелочи при температуре кипящей водяной бани. Этой же самой солью, но в отсутствие щелочи, можно алкилировать также и ацетоуксусный эфир.

Реакция алкилирования галоидными алкилами в воднощелочной среде в присутствии каталитических количеств четвертичной аммониевой соли распространена на новые примеры кислород- и углерод-алкилирования.

Установлено, что наличие четвертичной аммониевой соли ускоряет гидролиз 1,3-дихлорбутена-2 водной щелочью. Соединения 1-диэтил-амино-3-метил-5-метоксипентен-2, 1-метилфенил-амино-3-хлор-5-метоксипентен-2, 3-метил-5-метоксипентен-2-иловый эфир фенола, бензилового и этилового спиртов, 3-хлорбутен-2-иловые эфиры октанола-1 и п-(3-метил-бутен-2-ил)-фенола, 3-метил-бутен-2-иловые эфиры октанола-1- и октанола-2 описываются впервые.

Институт органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Ա. Թ. ԲՄԲԱՅԱՆ, Մ. Գ. ԻՆՋԻԿՅԱՆ ԵՎ Թ. Ա. ԱԶԻՉՅԱՆ

### Ալկիլումբ չորրորդային ամոնիակային աղերի օգնությամբ ջրային միջավայրում

Նախորդ հոդվածում ղույց էինք տվել, որ չորրորդային ամոնիակային աղերը կատարողում են C—, N—, O— և S—ալկիլման սեակցիաները ալկիլ հայտնիներով ջրահիմնային միջավայրում: Պարզված էր նաև, որ ամոնիակային միացությունն օգտակար է ջրային մասնակցում այդ սեակցիայում և որ ալկիլումբը կատարում է միայն ի հաշիվ ալկիլացվող ալկիլհայտնի:

Ներկա հոդվածը նվիրված է O— և N— ալկիլման սեակցիաների տարածմանը նոր սրինակների վրա, ինչպես նաև ջրահիմնային միջավայրում չորրորդային աղերի միջոցով ալկիլման այնպիսի սեակցիայի իրականացման հնարավորությունը րուցահայտմանը: Որի մասնակցում ամոնիակային միացությունը ինքը լինի ալկիլող աղերը:

Հայտնի էր, որ ֆենիլ օգտակարի առկայությունը ամոնիակային կոմպլեքսում հեշտացնում է վերջինիս թերմիկ ճեղքման սեակցիան:

Կարելի է սպասել, որ այդպիսի միացություններով հնարավոր կլինի իրականացնել մեզ հետաքրքրող տիպի ալկիլման սեակցիան, և իրոք, փորձերը ցուց տվեցին, որ դեմթիլ-ֆենիլ-բենզիլ-ամոնիում բրոմիդը ջրահիմնային միջավայրում ալկիլում է ֆենոլը՝ առաջացնելով ֆենիլ-բենզիլ-էթեր 41,3% ելքով 25 րոպե փոխադրեցություն ղեպքում և 60% ելքով 2 ժամվա սեռությունը ղեպքում:

Նույն պայմաններում գիմեթիլ-դիբենզիլ-ամոնիում բրոմիդը ֆենոլի հետ սեակ-  
ցիայի մեջ չի մտնում և անփոփոխ վերադառնում է հետ: Ռեակցիան կատարվում է բարձր  
կոնցենտրացիաներում 110—115° տակ:

Գիմեթիլ-ֆենիլ-բենզիլ-ամոնիում բրոմիդի միջոցով կարելի է ջրային բաղնիքի  
ջերմաստիճանի տակ ալկիլել նաև ացետոքացախաթիթիական էսթերը: Ջրահիմնային մի-  
ջավայրում ալկիլացումը դրական արդյունքի չընկնի, որովհետև ացետոքացախաթիթի էս-  
թերի հիդրոլիզը այդ պայմաններում շատ ավելի արագ է ընթանում, քան ալկիլումը:

Նախկինում ցույց էինք տվել, որ ֆենոլը 1,3-դիբրոբենզեն-2-ով ալկիլման ժա-  
մանակ ֆենոլի էթերի հետ ստացվում է նաև ալկիլ-ֆենոլի էթերը: Ալկիլֆենոլի շացա-  
կայությունը ուսկցիոն պրոդուկտներում բացատրվում էր նրա մեծ սեակցիոն ընդու-  
նակությամբ: Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ փոխելով սեակցիոն կոմպոնենտ-  
ները ավելացման կարգը կարելի է ստանալ նաև ալկիլ ֆենոլ:

Մեր մշակած եղանակով սինթեզված են մի շարք նոր նյութեր:

## ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- <sup>1</sup> А. Т. Бабаян, Нина Гамбарян и Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 21, 191 (1954).  
<sup>2</sup> А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Изв. АН АрмССР (отд. техн. наук), т. VIII, 4, 81 (1955).  
<sup>3</sup> А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).  
<sup>4</sup> А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ДАН АрмССР, т. XXVIII, № 2 (1959).  
<sup>5</sup> Снайдер, Спик, У. Ам. Chem. Soc., 6., 2895 (1939).  
<sup>6</sup> А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН АрмССР, т. XXX, № 5, 1960.  
<sup>7</sup> Браун, Ширмахер, Вег., 56, 54 (1923).  
<sup>8</sup> Т. А. Азизян, Дисс.: «Исследования в области синтеза ароксисукусных кислот и некоторых их производных», 1954.  
<sup>9</sup> Клайзен, У. рг. Ch., ( ), 105, 67, (1954).  
<sup>10</sup> С. А. Вартанян и А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, серия химических наук, X, 3, 195 (1957).