

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР, М. Г. Инджикян,
 Ж. Г. Гегелян и А. А. Григорян

Алкилирование метиланилина четвертичными
 аммониевыми солями

(Представлено 1/VI 1962)

Для реакции азоталкилирования четвертичными солями аммония теоретически возможны две нижеследующие схемы:

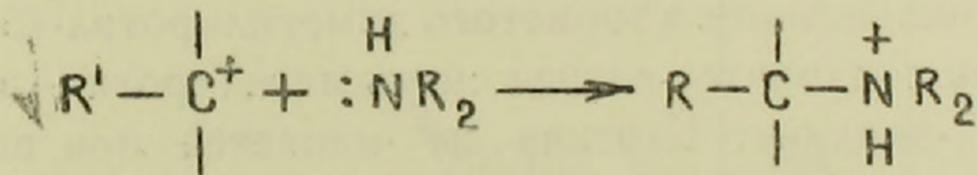
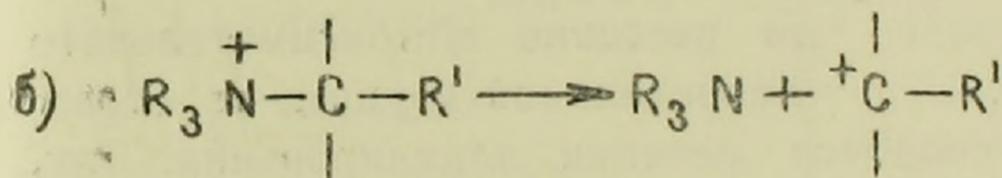
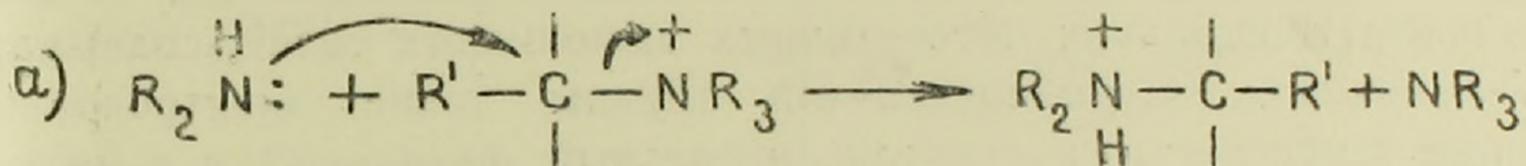
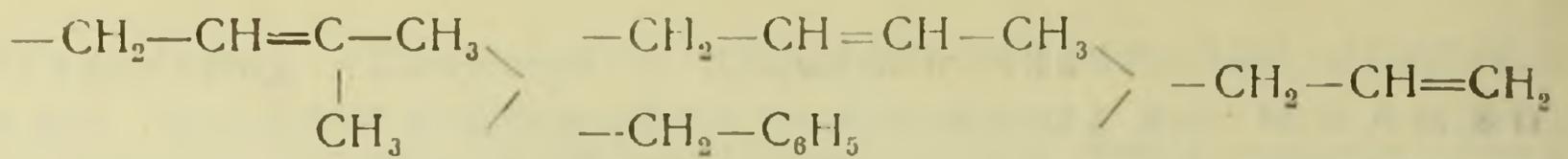


Схема (а) представляет собой синхронную реакцию замещения с атакой α -углеродного атома одной из групп четвертичного аммониевого соединения неподеленной электронной парой азота. Естественно, что при протекании реакции по этой схеме способность групп аммониевого комплекса к алкилированию должна убывать с увеличением их электронодонорных свойств. Обратная взаимосвязь должна иметь место при протекании реакции по схеме (б), по которой стадией, определяющей скорость реакции, является образование иона карбония.

Ранее было изучено взаимодействие с ароматическими аминами четвертичных аммониевых солей, содержащих бензильную, аллильную, бутен-2-ильную, 3-метилбутен-2-ильную и бутин-2-ильную группу⁽¹⁾. Была установлена следующая последовательность групп по их склонности к алкилированию:



Было показано также, что бензильная группа в этой реакции подвижнее бутин-2-ильной и 3-хлорбутен-2-ильной.

Как видно из приведенного ряда, легкость азоталкилирования падает с уменьшением электродонарных свойств алкилирующей группы. Следовательно, в рассмотренных нами случаях реакция, по видимому протекает по схеме (б). Противоположный результат был получен Д. Н. Курсановым и С. В. Виттом⁽²⁾ при изучении реакции алкилирования морфолина и пиперидина йодистым триметил α -фенилэтиламмонием. На основании имеющего место в этой реакции Вальде-новского обращения авторы сделали вывод о ее синхронном протекании. Авторы показали также, что спирты и фенолы в отличие от аминов реагируют с той же четвертичной аммониевой солью по асинхронному механизму с образованием рацемизированных продуктов алкилирования.

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что порядок реакции алкилирования определяется как природой групп аммониевого комплекса, так и алкилируемого агента.

В настоящей работе нами исследовано взаимодействие с метиланилином нескольких четвертичных аммониевых солей, содержащих в δ -положении β , γ -непредельной группы такие электроноакцепторные заместители как метоксиметильный, фенильный и *n*-метоксифенильный. Результаты приведены в табл. 1.

Исследования показали, что внесение метоксиметильного заместителя в δ -положение β , γ -непредельной группы не отражается заметным образом на скорости реакции алкилирования. Так, при взаимодействии с метиланилином хлористого диметилкротил-(5-метоксипентен-2-ил)-аммония получается равная смесь метилкротил- и метил-(5-метоксипентен-2-ил)-анилина. Картина не меняется при переходе к хлористым солям диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-и диметил-(3-хлорбутен-2-ил)-(3-хлор-5-метоксипентен-2-ил)-аммония. Отсутствие заметного влияния δ -метоксиметильной группы на скорость реакции алкилирования объясняется, по видимому, ее удаленностью от атома азота.

Несколько иная картина была получена нами при изучении взаимодействия с метиланилином хлористых солей диметил-(3-метилбутен-2-ил)-[3-метил-(4-метоксифенил)-бутен-2-ил]-аммония и диметил-(3-хлорбутен-2-ил)-(3-хлор-4-фенилбутен-2-ил)-аммония.

Здесь также была получена смесь продуктов алкилирования обеими β , γ -непредельными группами, однако с заметным преобладанием продукта алкилирования фенилсодержащей группой.

Нужные для получения четвертичных аммониевых солей хлористые 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2 и 3-хлор-4-фенилбутен-2 были получены разработанной Домбровским с сотрудниками реакцией хлорарилрования изопрена и хлоропрена⁽³⁾. Хлориды, содержащи-

Таблица 1

Результаты алкилирования метиланилина

Исходная четвертичная соль	Продукт алкилирования	Выход в %	Т. пл. производных	Алифатические амины	Выход в %	Т. пл. производных
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \text{ [1]}$	33,8	80 пикрат	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	39	72—73° пикрат
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	39,1	—	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	35	151 иодметилат
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \text{ [6]}$	39,6	101 пикрат	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	50	88—89 пикрат
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	33,6	—	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	35	102—103 пикрат
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \text{ [6]}$	31,9	98—99 пикрат	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	34,7	94—95 пикрат
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3 \text{ [7]}$	30,9	105—106 пикралонат	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$	37,5	120 пикрат
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	32,5	101 пикрат	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	44	99 пикрат
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	50,0	106—107 пикрат	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	45,1	102—103 пикрат
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{Cl}^-$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$	40	98—99 пикрат	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	28	125 пикрат
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	54	135 пикрат	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$	44	120 пикрат

Таблица 2

Физические константы и данные элементарного анализа аминов

Полученные амины	Температура кипения (давл. в мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		% N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	(159—160) (13)	0,9797	1,5340	65,04	65,28	7,14	6,28
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	160—161 (10)	0,9820	1,5396	70,49	69,90	6,97	6,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	206—208 (4)	1,0513	1,5889	90,06	87,87	5,17	4,98
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	170—175 (3)	1,1266	1,5973	81,84	81,85	5,45	5,15
						14,93 % Cl	14,7