

УДК 542.951.8, 547.12, 547.384

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабалян, Г. О. Торосян,
 Г. Г. Геокчян

Новый путь синтеза α -непредельных кетонов

(Представлено 22/II 1980)

Способность четвертичных аммониевых солей алкилировать элемент-N и C-N кислоты известна давно. Еще в 1911 году Порай-Кошицем была открыта особенно ярко выраженная бензилирующая способность у хлористого диметилбензилфениламмония (лейкотроп) (1).

Имеются многочисленные примеры внутримолекулярного алкилирования в четвертичных аммониевых основаниях, строения которых допускают такую возможность. Яркими примерами внутримолекулярного C-алкилирования являются давно открытые, исключительно интересные и широко изучаемые до настоящего времени перегруппировки Стивенса (2) и Соммеле (3).

Настоящее исследование посвящено выяснению возможности осуществления межмолекулярного C-алкилирования четвертичной аммониевой соли алкиламмониевой же солью.

В качестве алкилируемой соли избран бромистый триметилфениламмоний (I), а в качестве алкилирующих солей — хлористые диметилфенилбензил-(II), диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)-(III) и бензиламмоний (IV).

В результате 3-часового нагревания при 130—135° эквимольной смеси солей I и II после обработки водой и экстрагирования эфиром были получены: из эфирного экстракта — бензилиденацетофенон (халкон), с 40% выходом, т. кип. 185—186°/2 мм, т. пл. 62°, т. пл. динитрофенилгидразона 112—113°, т. пл. оксима 115—116° (4), димер халкона (12%), т. пл. 225—226° (4), хлористый бензил (14%) и диметиланилин (17%). Из водного слоя подщелачиванием выделены триметиламин (48%), диметиланилин (50%), т. пл. пикрата 162—163° (4), не дает депрессии т. пл. с заведомым образцом.

Подкислением водного слоя, выпариванием досуха и экстрагированием абсолютным спиртом обратно получено около 40% смеси исходных солей I и II.

Образование продуктов реакции представляется схемой I.

Таким образом показана возможность межмолекулярного С-алкилирования четвертичной аммониевой соли аммониевыми солями, которое в случае изученных солей приводит в результате дальнейшего β -отщепления к образованию α -непредельного кетона.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ

α — չհագեցած կետոնների ստացման նոր ուղի

Ներկա աշխատանքը նվիրված է շորրոդային ամոնիումային աղերի միջմոլեկուլյար С-ալկիլացման հնարավորության բացահայտմանը: Որպես ալկիլացվող աղ ընտրված է տրիմեթիլֆենալամոնիում բրոմիդը (I), իսկ որպես ալկիլացնող աղեր՝ դիմեթիլֆենիլբենզիլ—(II), դիմեթիլֆենիլ(3-բրոմ-2-բուտենիլ)—(III) և բենզիլամոնիում բրոմիդները (IV):

Հաստատվել է շորրոդային ամոնիումային աղի ալկիլացման հնարավորությունը ամոնիումային աղով: Ուսումնասիրված աղերի դեպքում ալկիլացված աղի հետագա β -ճեղքման հետևանքով ստացվում են α -չհագեցած կետոններ:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Е. Порай-Кошиц, студ. А. Ф. Максимов, ЖРХО, т. 43, 673 (1911). ² Т. S. Stevens, В. M. Grelghton, Q. B. Gordon, M. Mac. Nicol, J. Chem. Soc., 1928, 3193.
³ M. Sommelet, Compt. rend., 205, 56 (1937). ⁴ Словарь органических соединений, т. 1, ИЛ, М., 1949.