

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XI. АЛКИЛИРОВАНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г. Г. ГЕОКЧЯН, Г. О. ТОРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1980

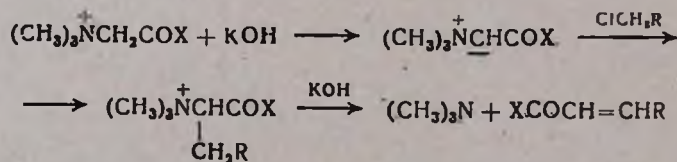
Осуществлено алкилирование бромистых солей триметилфенацил- и -ацетиламмония хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде.

Реакция сопровождается дальнейшим β -отщеплением, приводящим к образованию α -непредельного кетона.

Библ. ссылок 9.

В 1954 г. одним из нас совместно с Гамбарян было открыто каталитическое действие четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в реакциях алкилирования элемент-Н кислот галоидными алкилами в водно-щелочной среде [1—5]. Недавно нами было установлено, что в реакциях термического алкилирования четвертичными аммониевыми солями в роли С-Н кислоты может выступать и четвертичная аммониевая соль [6].

Интересно было выяснить возможность использования в роли С-Н кислот ЧАС и при алкилировании в водно-щелочной среде. С этой целью нами изучено взаимодействие бромистых солей триметилфенацил- (I) и -ацетиламмония (II) с хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии водной щелочи. Следовало ожидать, что и в этом случае вслед за алкилированием ЧАС последует β -отщепление. И действительно, в результате нагревания в течение 1 ч на кипящей водяной бане смеси эквимольных количеств ЧАС и алкилгалогенида с двойным молярным количеством 40% водного раствора едкого кали были получены продукты алкилирования-расщепления. Реакция представляется схемой

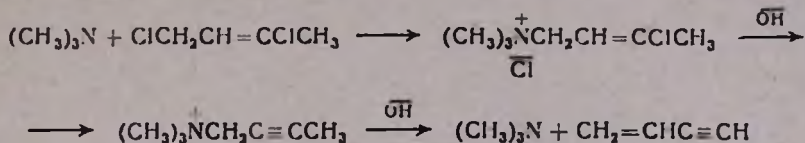


I. $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$, II. $\text{X}=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}=\text{CClCH}_3$.

Как халкон, так и бензальацетон обладают *цис* конфигурацией, о чем свидетельствуют константы взаимодействия винильных протонов в ПМР спектре (8,1 и 8,0 Гц, соответственно).

Наряду с основными продуктами реакции получают и продукты гидролиза алкилгалогенидов—бензиловый и 3-хлоркнотиловый спирт, соответственно.

При взаимодействии соли I с 1,3-дихлор-2-буеном в присутствии 40% водного раствора едкого кали наблюдается также выделение винилацетиленя. Образование последнего представляется схемой [9]



Показано, что реакцию алкилирования можно проводить и в разбавленном водном растворе едкого кали (0,6 *н*), насыщенном хлористым калием. В этих условиях выделения винилацетиленя не наблюдается.

Во всех опытах ~50% исходной соли возвращается обратно.

На примере взаимодействия соли I с хлористым бензилом показано, что при замене водного раствора щелочи порошкообразным едким кали заметных изменений в результатах не наблюдается*.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ПМР—на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. ТСХ осуществлена на пластинках силуфол UV-254 в системе растворителей *н*-бутанол—этанол—уксусная кислота—вода, 10:7:3:2 (проявление парами йода).

Общее описание алкилирования-расщепления четвертичных аммониевых солей алкилгалогенидами в водно-щелочной среде. В реакционную колбу, соединенную с системой поглотителей с титрованным количеством соляной кислоты, помещаются эквимольные количества ЧАС и алкилгалогенида. При перемешивании и нагревании на кипящей водяной бане в течение 15—20 мин к реакционной смеси добавляется двойное мольное количество 40% водного раствора едкого кали. Нагревание и перемешивание продолжается еще 40—45 мин, реакционная смесь охлаждается и экстрагируется эфиром, эфирная вытяжка сушится и эфир отгоняется. Перегонкой остатка выделяются продукты реакции. Обратным титрованием содержимого поглотителей определяется количество летучих аминов. В водном слое реакционного остатка титрованием определяется количество образовавшегося ионного галоида. Нейтрализацией водного слоя, выпариванием досуха и экстрагированием абсолютным спиртом выделяется непрореагировавшая часть исходной соли.

* Приносим благодарность Г. А. Паносяну за обсуждение данных спектров ПМР.

Из 7,1 г (0,0275 моля) соли I, 3,5 г (0,0275 моля) хлористого бензила и 0,055 моля едкого кали после охлаждения реакционной смеси, экстрагирования четыреххлористым углеродом, высушивания и перегонки получено: 3,3 г (53%) халкона, 0,52 г (13%) хлористого бензила, 0,45 г (13%) бензилового спирта. В поглотителях найдено 0,0133 моля амина. В водном слое установлено образование 0,019 г-ат ионного галогенида. Из водного слоя обратно получено 3 г (42,2%) исходной соли I, М титр. 252.

Взаимодействие соли I с 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ). Опыт проведен по общему описанию с той разницей, что после поглотителей с соляной кислотой был помещен поглотитель с раствором Илосвая, с которым выделяющийся в ходе реакции (побочной) винилацетилен дал желтый осадок.

Из 12,9 г (0,05 моля) соли I, 7,5 г (0,06 моля) ДХБ и 0,1 моля 40% водного раствора едкого кали получено 2,4 г (24%) 3-хлоркротилиденацетофенона с т. кип. 135—140°/2 мм. Найдено %: С 69,73; Н 5,33. $C_{12}H_{11}OCl$. Вычислено %: С 70,1; Н 5,82. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 64—67°. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1510, 1600, 1670, 1685, 3075. Получено также 0,54 г (8,5%) 3-хлоркротилового спирта с т. кип. 80—82°/25 мм, n_D^{20} 1,4700; и 1 г (10%) ди-3-хлоркротилового эфира с т. кип. 72—75°/12 мм, n_D^{20} 1,4835. Наблюдалось смолообразование. В водном слое установлено образование 0,055 г-ат ионного галогенида, в поглотителях—0,015 моля амина. Из водного слоя обратно получено 8 г (62%) исходной соли I, М титр. 255.

Взаимодействие соли I с 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии 0,63 н водного раствора едкого кали, насыщенного хлористым калием. Опыт проведен аналогично описанию для хлористого бензила. Реагенты взяты в следующих количествах I—8,77 г (0,034 моля), ДХБ—4,25 г (0,034 моля) и 107 мл 0,63 н раствора едкого кали, содержащего 0,214 моля хлористого калия. Продолжительность опыта 40 мин. Имело место смолообразование. Выделения винилацетилена не наблюдалось.

Получено 1,85 г (27%) 3-хлоркротилиденацетофенона, 0,4 г (10%) 3-хлоркротилового спирта и 0,7 г (12%) ди-3-хлоркротилового эфира. В водном слое обнаружено образование 0,027 г-ат ионного галогенида, в поглотителях—0,005 моля амина. Из водного слоя обратно получено 6,3 г соли, М титр. 250. По ТСХ 2 точки с R_f 0,52 (исходной соли I) и 0,46.

Взаимодействие бромистого триметилацетониламмония (II) с хлористым бензилом. Опыт проведен по общему описанию. Из 5,88 г (0,03 моля) соли II, 3,79 г (0,03 моля) хлористого бензила и 0,06 моля 40% водного раствора едкого кали получено 1,18 г (27%) бензилиденацетона с т. кип. 126—130°/9 мм [7]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 760, 1575, 1595, 3070 (фенильная группа, сопряженная с винильной), 1675 (карбонильная группа). ПМР спектр, δ , м. д. $PhCH=CHCOMe$: 2,95 (CH_3), 6,78 ($=CHC=O$), 7,15 (C_6H_5), 8,0 ($CH=CH$). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 205—207°. Найдено %: N 17,54. $C_{16}H_{14}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,18.

Получено также 0,43 г (11%) хлористого бензила и 0,75 г (23%) бензильного спирта.

Из водного слоя обратно получено 2,9 г (50%) исходной соли II, R_f 0,58, т. пл. 89—91°, т. пл. см. пр. 90—91°. В водном слое обнаружено образование 0,013 г-ат ионного галогена, в поглотителях—0,007 моля амина.

Взаимодействие соли II с 1,3-дихлор-2-бутеном. Опыт проведен по общему описанию. Из 5,88 г (0,03 моля) соли II 3,75 г (0,03 моля) ДХБ и 0,06 моля 40% водного раствора едкого кали получено 0,71 г (16,7%) 3-хлоркروتилденацетона с т. кип. 112—115°/2 мм. Найдено %: С 57,76; Н 6,01. C_7H_9OCl . Вычислено %: С 58,13; Н 6,23. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 46—47°. Найдено %: N 17,54. $C_{13}H_{13}N_4O_4Cl$. Вычислено %: N 17,26.

В водном слое обнаружено образование 0,02 г-ат ионного галогена, в поглотителях—0,0054 моля амина. Из водного слоя обратно получено 2,6 г (33,3%) соли II, R_f 0,58, т. пл. 90—92°, т. пл. см. пр. 89—91°.

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XI. ՋՐԱ-ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ ԱԿԻԼԱԼՈՔՆԵԻԿՆԵՐՈՎ

Գ. Հ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ջրա-հիմնային միջավայրում իրականացվել է տրիմեթիլֆենացիլ- և ացետոնիլամոնիումի բրոմիդների ալկիլումը բենզիլքլորիդով և 1,3-դիքլոր-2-բուտենով: Ռեակցիան ուղեկցվում է հետագա β -ճեղքմամբ, բերելով α -չհագեցած կետոնների առաջացման:

Ցույց է տրվել, որ ռեակցիան կարելի է իրականացնել ինչպես կծու կալիումի նոսր (0,6 Ն) ջրային լուծույթում, որը հագեցված է կալիումի քլորիդով, այնպես էլ փոշի կծու կալիումով:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XI. ALKYLATION OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS WITH ALKYL HALIDES IN AQUEOUS-ALKALINE SOLUTIONS

G. G. GUEOKCHIAN, G. O. TOROSSIAN and A. T. BABAYAN

The alkylation of trimethylphenacylammonium and acetonylammonium bromides with benzyl chloride and 1,3-dichloro-2-butene in an aqueous-alkaline solution has been realized. The alkylated salts undergo subsequent β -cleavage forming α -unsaturated ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Нино Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
2. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм.ССР, 81, 8 (1955).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
4. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм.ССР, 28, 67 (1959).
5. С. Л. Парпеян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
6. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, Г. Г. Геокчян, ДАН Арм.ССР, 3, 179 (1980).
7. Словарь орг. соедин., т. I, ИЛ. М., 1949, стр. 242, 415.
8. Справочник химика, т. II, Изд. «Химия», 1971, стр. 480, 482.
9. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартачян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., ест. и тех. науки, 5, 39 (1952).