

УДК 542.92+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXVI. РЕАКЦИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ
 В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ С
 α- ИЛИ γ-АЛКИЛАЛЛИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Р. А. АЙВАЗОВА, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

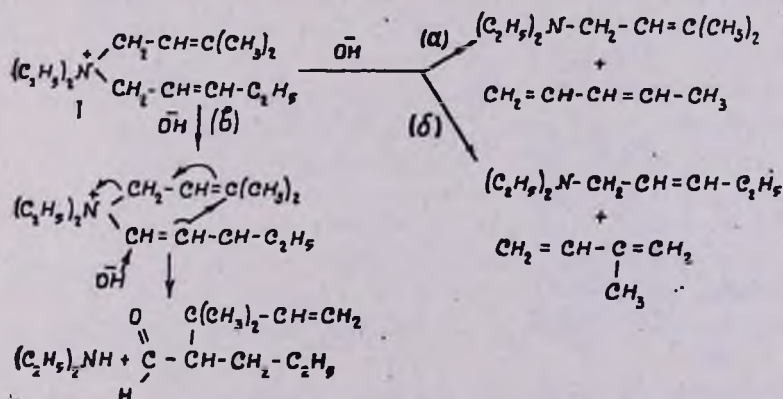
Поступило 2 XII 1969

Установлено, что алкильный заместитель в α-положении аллильной группы четвертичной аммониевой соли затрудняет ее изомеризацию в пропенильную.

Библ. ссылок 3.

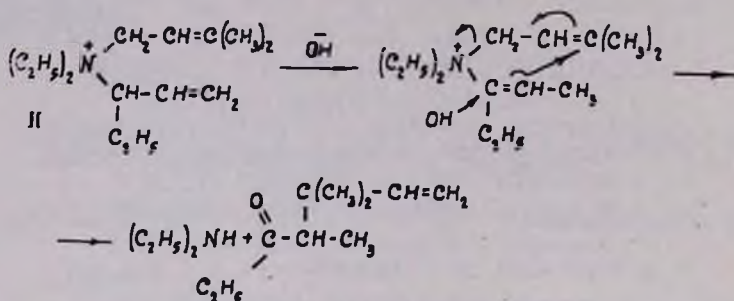
С помощью реакции перегруппировки-расщепления показано, что наличие метильного заместителя в γ-положении аллильной группы четвертичной аммониевой соли препятствует ее изомеризации в пропенильную [1].

В настоящем сообщении установлено, что при переходе к солям с γ-этильным заместителем незначительное протекание изомеризации аллильной группы все-таки имеет место. Так, при щелочном расщеплении хлористого диэтил (γ, γ - диметилаллил) - (γ - этилаллил) аммония [1], наряду с продуктами отщепления, было выделено 3% продукта реакции перегруппировки-расщепления—3,3-диметил-2-пропилпентен-4-аля.

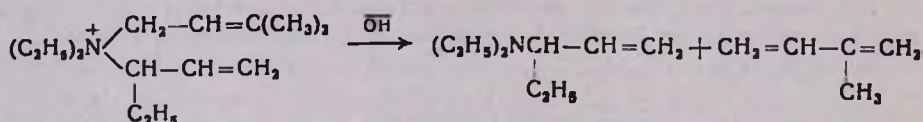


Интересно было исследовать влияние α-алкильного заместителя на реакцию изомеризации в щелочной среде аллильной группы четвертичной аммониевой соли. Для этого были подвергнуты щелочному расщеп-

лению соли II и III с α -этилаллильной группой. Взаимодействие соли II с водной щелочью привело к образованию небольших количеств продуктов реакции перегруппировки-расщепления—диэтиламина (18%) и соответствующего кетона (8%).

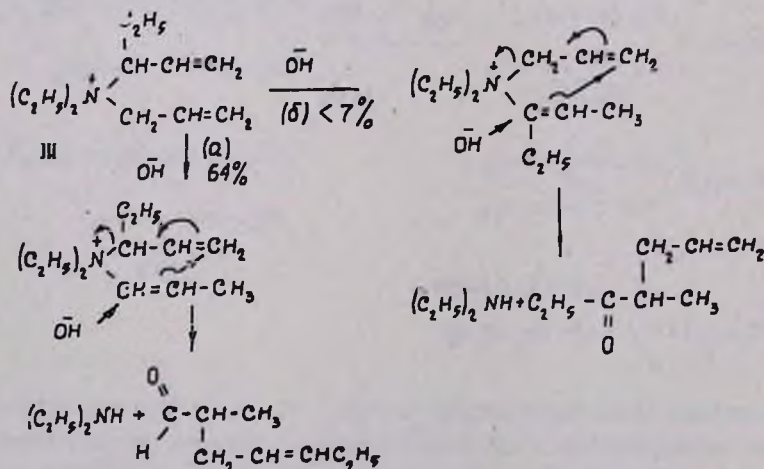


Одновременно были получены продукты отщепления за счет γ,γ -метилаллильной группы ($\sim 70\%$).



Следует отметить, что воднощелочное расщепление аналогично построенной соли без α -алкильного заместителя в аллильной группе приводит к образованию продуктов реакции перегруппировки-расщепления с выходом 50% [1].

Щелочное расщепление соли III привело к образованию 64% продукта реакции перегруппировки-расщепления, образовавшегося за счет изомеризации незамещенной аллильной группы в пропенильную. Одновременно было получено небольшое количество ($< 7\%$) карбонильного соединения, образовавшегося в результате изомеризации α -замещенной аллильной группы.



Полученные данные говорят о затормаживающем влиянии α -алкильного заместителя на реакцию изомеризации аллильной группы четвертичной аммониевой соли.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены смешением эквимольярных количеств третичных аминов и галоидных аллилов. Выходы почти количественные. Температуры плавления солей из-за их гигроскопичности определить не удалось. Для I найдено %: \overline{Cl} 14,60, вычислено 14,46; для II — найдено %: \overline{Cl} 14,39; вычислено 14,44; для III — найдено %: \overline{Br} 31,27, вычислено 30,53;

1-Диэтиламинопентен-2 [2] и 1-диэтиламино-1-этилпропен-2 [3] получены по прописям.

Щелочное расщепление хлористого диэтил(3-метилбутен-2-ил)-пентен-2-иламмония (I). Смесь 22,9 г (0,0935 моля) соли и двойного мольного количества 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе, соединенной с нисходящим холодильником, приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. Расщепление происходило в основном при 110—115°. Верхний слой отгона был отделен, высушен и перегнан. Получено 4,5 г смеси, перегнавшейся при 30—40°/680 мм, состоящей по данным хроматографического анализа из 2,1 г (33,4%) пиперилена и 2,4 г (37,7%) изопрена. Хроматографирование проводилось на хроматографе «ЛХМ-7А» на колонке 250×0,4 см², заполненной 20%-ным ПЭГ с мол. весом 4000 на целите-545. Скорость газа-носителя (гелий) 36 мл/мин, температура 190°.

Получено также 0,5 г (3,4%) 3,3-диметил-2-пропилпентен-4-оля с т. кип. 67—70°/50 мм; d_4^{20} 0,8610; n_D^{20} 1,4669; M_{RD} 47,77, вычислено 47,92. Найдено %: С 77,50; Н 11,60. C₁₀H₁₈O. Вычислено %: С 77,92; Н 11,68. По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной (1718, 3070 см⁻¹). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 72° (из спирта). Найдено %: С 57,00; Н 6,56; N 17,00. C₁₆H₂₂N₄O₄. Вычислено %: С 57,48; Н 6,55; N 16,46.

В солянокислом растворе титрованием обнаружено 0,08415 моля амина. Подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой получено 11,7 г смеси аминов, перегнавшейся при 150—160°/680 мм. Хроматографическим анализом показано, что смесь состоит из 5,5 г (41,8%) 1-диэтиламинопентена-2 и 6,2 г (43,9%) 1-диэтиламино-3-метилбутена-2. Хроматографирование проводилось на хроматографе «Цвет-1» на колонке 300×0,4 см², заполненной 10%-ным ПЭГ с мол. весом 10000 на диатомитовом кирпиче фракции 0,25—0,5 мм. Скорость газа-носителя (гелий) 5 л/час, температура 210°.

Щелочное расщепление хлористого диэтил(3-метилбутен-2-ил)-(1-этилпропен-2-ил)аммония (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 18,4 г (0,074 моля) соли получено 3,5 г (68,9%) изопрена с т. кип. 30—35°; n_D^{20} 1,4170 и 0,8 (7%) 3,3,4-триметилгептен-

1-она-5 с т. кип. $84-90^{\circ}/40$ мм; d_4^{20} 0,8610; n_D^{20} 1,4456; MR_D 47,92, вычислено 47,65. Найдено %: С 77,52; Н 11,80. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: С 77,92; Н 11,68. По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой ($1720, 3070$ см $^{-1}$). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. $115-116^{\circ}$. Найдено %: N 16,72. $C_{17}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: N 16,76. Получено 0,073 моля амина. Из этого количества выделен 1 г (18,5%) диэтиламина с т. кип. $50-60^{\circ}/680$ мм; гидрохлорид, т. пл. $217-218^{\circ}$, не дал депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выделено также 8,6 г смеси аминов, перегнавшейся при $142-190^{\circ}/680$ мм. Хроматографическим анализом показано, что смесь состоит из 7,6 г (73,3%) 1-диэтиламино-1-этилпропена-2 и 1 г вещества, строение которого определить не удалось.

Расщепление бромистого диэтил-(1-этилпропен-2-ил)аллиламмония (III). Опыт проводился аналогично предыдущим. Из 20,3 г (0,077 моля) соли получено 6,2 г (63,9%) 2-метилгептен-4-оля с т. кип. $58-62^{\circ}/42$ мм; d_4^{20} 0,8350; n_D^{20} 1,4360; MR_D 38,68, вычислено 39,45. Найдено %: С 76,10; Н 10,90. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 76,11; Н 11,11. По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, карбонильную группу и альдегидный водород и не содержит незамещенной винильной группы ($1640, 1730, 2720$ см $^{-1}$). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 70° . Найдено %: С 54,93; Н 6,11; N 18,13. Вычислено %: С 54,90; Н 5,55; N 18,30. Получено также 0,7 г вещества с т. кип. $62-73^{\circ}/42$ мм. Найдено %: С 75,40; Н 10,00. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 76,11; Н 11,11. По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу и карбонильную группу ($1640, 1720, 3070$ см $^{-1}$). В спектрах наблюдается также частота альдегидного водорода слабой интенсивности, т. е. жидкость является смесью 2-метилгептен-4-оля и 4-метилгептен-6-она-3 (<7%).

Получено 0,06765 моля амина. Из этого количества выделено 0,0539 моля (70%) диэтиламина с т. пл. гидрохлорида 217° , не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

LXXVI. ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ-ՃԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ α - ԿԱՄ γ -ԱԼԿԻԼԱՅԻՆ ԽՐԲԵՐ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ա. ԱՅՎԱԶՈՎԱ, Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ Լ Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց է տրվել, որ շորորդային ամոնիումային աղի ալիլ խմբի γ -դիրքում գտնվող մեթիլ տեղակալիչը հիմնային միջավայրում արգելք է հանդիսանում նրա՝ պրոպենիլի իզոմերացվելուն [1],

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ալիլ խմբի γ -մեթիլ տեղակալիչը էթիլով փոխարինելիս ալիլ խումբը ընդին շափով իզոմերանում է պրոպենիլի:

Ուսումնասիրված է նաև շորրորդային ամոնիումային աղի ալիլ խմբի α -դիրքում գտնվող α -ալիլ տեղակալիչի ազդեցությամբ իզոմերացման վրա հիմնային միջավայրում: Ցույց է տրված, որ α -ալիլ տեղակալիչը դժվարացնում է ալիլ խմբի իզոմերացումը պրոպենիլի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН Арм. ССР 38, 95 (1963).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 20, 423 (1967).
3. H. Hellmann, J. M. Scheytt, Lieb. Ann., 654, 39 (1962).