

УДК 542.924+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІV. ПЕРЕГРУППИРОВКА-РАСЩЕПЛЕНИЕ ДИАЛКИЛАЛЛИЛ-
 (2-БРОМЭТИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Дж. В. ГРИГОРЯН, С. Т. КОЧАРЯН, П. С. ЧОБАНЯН,
 З. А. КАЛДРИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 IV 1975

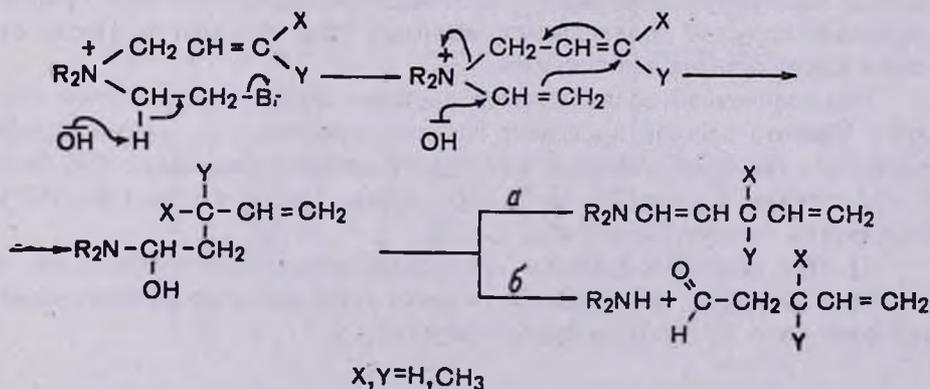
Показано, что в перегруппировке-расщеплении аммониевых солей в качестве потенциальной винильной может быть использована β-бромэтильная группа.

Установлено, что природа алкильных групп аммониевого катиона не оказывает заметного влияния на суммарный выход енамина и альдегида, однако сильно сказывается на их молярном соотношении.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с β,γ-непредельной группой потенциальную α,β-непредельную группу, в водно-щелочной среде легко подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием диалкиламина и альдегида или соответствующего енамина [1,2]. Реакция эта представляется схемой, включающей промежуточное образование диалкилаллиленаммониевой соли с последующим внутримолекулярным углеродалкилированием в результате α-нуклеофильной атаки гидроксильным ионом.

Настоящее сообщение посвящено изучению влияния природы алкильных групп на перегруппировку-расщепление солей, содержащих в качестве потенциальной винильной группы 2-бромэтильную.



Результаты перегруппировки-расщепления солей диметил(1)-, диэтил(II) аллил(2-бромэтил) аммония, аллил(2-бромэтил) пиперидиния(III), морфолина(IV), диметил(2-бутенил)(2-бромэтил) аммония(V), диметил(VI)-, диэтил(VII)-(3-метил-2-бутенил)(2-бромэтил) аммония и (3-метил-2-бутенил)(2-бромэтил) пиперидиния(VIII) приведены в табл. 1, из которой видно, что природа алкильных групп не оказывает существенного влияния на суммарный выход продуктов перегруппировки-расщепления, в то время как на соотношение выходов енамина и альдегида оказывает заметное влияние. Так, в продуктах расщепления соли I енамин не обнаружен, а при переходе от соли II к III и IV выход енамина заметно повышается. В зависимости от числа алкильных заместителей в аллильной группе в качестве безазотистого продукта реакции удается выделить либо свободный альдегид, либо продукт кротоновой конденсации. Так, при перегруппировке-расщеплении солей I—IV образуется лишь продукт кротоновой конденсации, соли V—смесь, а солей VI—VIII—только свободный альдегид.

Перегруппировка-расщепление проведена также при температуре 90—95°. Результаты приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что β -хлорэтильная группа может быть успешно заменена β -бромэтильной. Сопоставление этих данных свидетельствует об отсутствии необходимости в нагревании. В табл. 2 приводятся константы енаминов, описываемых впервые.

Экспериментальная часть

Получение четвертичных аммониевых солей. Исходные аммониевые соли получают взаимодействием третичного амина с 5-кратным мольным количеством 1,2-дибромэтана. Соль отфильтровывается и промывается эфиром. Данные приведены в табл. 1.

Перегруппировка-расщепление аммониевых солей.

а) *При комнатной температуре.* Водный раствор испытуемой соли и 2,5-кратное мольное количество 25% едкого кали оставляются при комнатной температуре в течение суток, после чего экстрагируются эфиром. Эфирный экстракт подкисляется, эфирный слой отделяется. После отгонки эфира остаток перегоняется.

Подщелочением солянокислого раствора выделяется аминный продукт. Чистота аминов проверена хроматографически на хроматографе «Хром-31» (колонка—твердая фаза целит, неподвижная фаза 15% твин и 5% опиезон, $l=1$ м, $V_{He}=40-50$ мл/мин, $d=5,5$ мм, $t=170-180^\circ$). Результаты приведены в табл. 1 и 2.

б) *При нагревании.* Опыты проведены аналогично предыдущему с той лишь разницей, что реакционная смесь нагревается на кипящей водяной бане 1 час. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты перегруппировки-расщепления диалкилаллил(2-бромэтил)аммониевых солей под действием водного раствора КОН при 20–22 и 90–95°

Структурная формула	Исходная аммониевая соль				Продукты реакции, выход, %						
	соединение	R ₂	т. пл., °С	Br, %		спамин		альдегид (продукт прог. конденсации альдегида)		R ₂ NH	
				найдено	вычислено	20–22°	90–95°	20–22°	90–95°	20–22°	90–95°
$\begin{array}{l} R_2\overset{+}{N} \\ \\ Br \end{array} \begin{array}{l} CH_2CH=CH_2 \\ CH_2CH_2Br \end{array}$	I	(CH ₃) ₂	175–177	29,29	29,30	—	—	— (80)	— (58)	53	69
	II	(C ₂ H ₅) ₂	121	26,71	26,58	38	—	— (60)	— (—)	56	—
	III	(CH ₂) ₅	161	25,67	25,54	60	—	— (37)	— (—)	31	—
	IV		108	25,49	25,40	61	—	— (20)	— (—)	11	—
$\begin{array}{l} R_2\overset{+}{N} \\ \\ Br \end{array} \begin{array}{l} CH_2CH=CHCH_3 \\ CH_2CH_2Br \end{array}$	V	(CH ₃) ₂	96–97	28,01	27,85	28	21	19 (16)	17 (28)	40	41
$\begin{array}{l} R_2\overset{+}{N} \\ \\ Br \end{array} \begin{array}{l} CH_2CH=C(CH_3)_2 \\ CH_2CH_2Br \end{array}$	VI	(CH ₃) ₂	103–105	26,30	26,58	28	—	62 (—)	70 (—)	63	75
	VII	(C ₂ H ₅) ₂	125–126	24,53	24,31	65	—	22 (—)	— (—)	19	—
	VIII	(CH ₂) ₅	158	23,09	23,46	60	—	5 (—)	— (—)	6	—

Таблица 2

Физические константы и данные элементного анализа полученных сямпинов

Структурная формула	R ₂	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона, °С	ИК спектр, см ⁻¹
				С	Н	N	С	Н	N		
R ₂ NCH=CHCH ₂ CH=CH ₂	(C ₂ H ₅) ₂	126—129/680	1,4501	77,29	11,96	10,41	77,70	12,23	10,07	118—120	1640, 3090
	(CH ₃) ₂	134—136/680	1,4515	79,64	11,43	9,64	79,56	11,25	9,27	118—120	1678, 3090
		95—98/19	1,4832	70,71	9,60	9,37	70,52	9,80	9,15	118—120	1645, 3090
R ₂ NCH=CHC(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	(C ₂ H ₅) ₂	54—55/53	1,4384	79,21	12,37	8,35	79,00	12,57	8,38	110	1640, 3090
	(CH ₃) ₂	119—120/21	1,4869	80,62	11,49	7,39	80,44	11,73	7,82	110	1640, 3090

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄՈՆԻՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХІV. ԴԻԱԿԻԼԻԼ(2-ԲՐՈՄԵԹԻԼ)ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԵՄԲԱՎՈՐՄԱՆ-
-ՃԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐԻԱՆ, Փ. Ս. ՉՈԲԱՆԻԱՆ, Զ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿԻԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի վրա ալիլի խմբերի ազդեցության ուսումնասիրության այնպիսի շրջանակներում ամոնիումային աղերում, որոնք որպես պոտենցիալ վինիլային խումբ պարունակում են β-բրոմէթիլ խումբը,

Այդ նպատակով սինթեզվել և վերախմբավորման-ճեղքման են ենթարկվել դիմեթիլ-, դիէթիլալիլ (2-բրոմէթիլ)ամոնիումի, ալիլ (2-բրոմէթիլ)պիպերիդինիումի, -մորֆոլինիումի, դիմեթիլ(2-բրոմէթիլ)(2-բրոմէթիլ)ամոնիումի, դիմեթիլ-, դիէթիլ-(3-մեթիլ-2-բրոմէթիլ)(2-բրոմէթիլ)ամոնիումի և (3-մեթիլ-2-բրոմէթիլ)(2-բրոմէթիլ)պիպերիդինիումի բրոմիդները:

Ցույց է տրված, որ ամոնիումային կատիոնի ալիլի խմբերը նկատելիորեն չեն ազդում ռեակցիայի արդասիրենների ելքերի վրա: Ցույց է տրված նաև, որ β-քլորէթիլ խումբը կարող է փոխարինվել β-բրոմէթիլով:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF AMINS AND
AMMONIUM COMPOUNDS

CXIV. THE REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF DIALKYLALLYL
(2-BROMOETHYL)AMMONIUM SALTS

J. V. GRIGORIAN, S. T. KOCHARIAN, P. S. CHOBANIAN,
Z. H. KALDRİKIAN and A. T. BABAYAN

The rearrangement-cleavage of ammonium salts containing β-bromoethyl group has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Բ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձջիկյան, Ն. Մ. Դավթյան, ԺԱՆ Արմ. ՍՍՐ, 35, 173 (1962).
2. Ա. Բ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձջիկյան, Գ. Բ. Բաղդասարյան, ԶՈՒ, 34, 416 (1964).