

УДК 541.64 + 542.952.6

А. Т. Бабалян, М. Г. Инджиян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян
 и М. Ж. Овакимян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXVI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей с бутин-2-иленовым центральным радикалом и боковыми радикалами аллильного типа

Ранее было показано [1], что воднощелочное расщепление ди-четвертичных аммониевых солей I протекает ступенчато через промежуточное образование моноаммониевых солей II, которые в условиях опыта подвергаются перегруппировке—расщеплению по схеме 1:

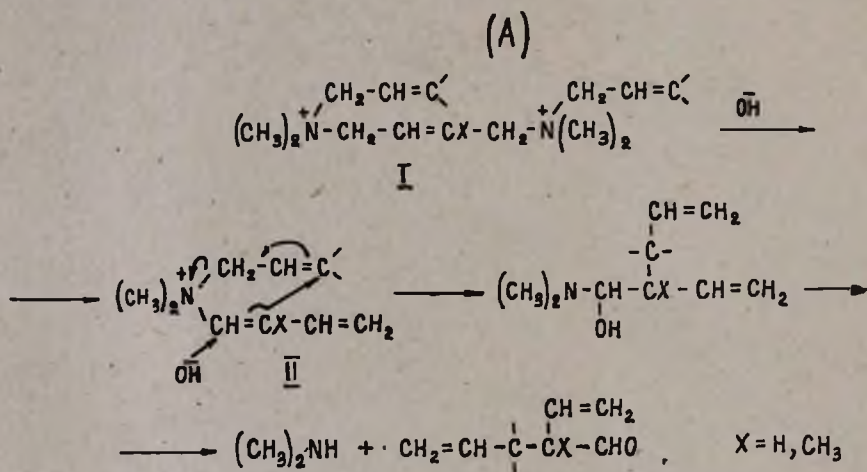


Схема 1.

Настоящая статья посвящена воднощелочному расщеплению ди-аммониевых солей общей формулы III. По аналогии с солями I в результате расщепления солей III можно было ожидать образования эквимолекулярных количеств третичного амина, диметиламина и соответствующего альдегида по схеме 2.

Образование примерно эквимолекулярных количеств двух первых продуктов реакции действительно имело место. Выделенные же из реакционной смеси карбонильные соединения не восстанавливали аммиачного раствора окиси серебра, не окрашивали реактива Фишера. Согласно данным элементарного анализа, они содержали одним углеродным атомом меньше, чем ожидаемые альдегиды; по данным ИК-спектров представляли собой кетоны с незамещенной винильной группой в молекуле. На основании этих данных и положительной йодо-

(Б)

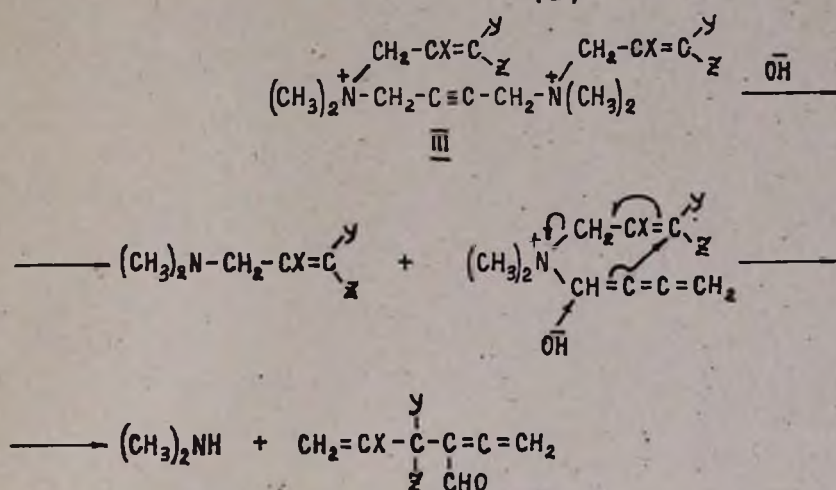
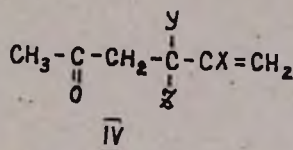


Схема 2.



форменной реакции полученным карбонильным соединениям приписано строение метилкетонов IV.

Строение метилкетонов, полученных из солей IIIa и б, было подтверждено встречным синтезом, а метилкетона, полученного из соли IIIв, данными ИК-, ЯМР-спектров и озонированием, приведшим после разложения продуктов озонлиза перекисью водорода к образованию муравьиной и 2,2-диметил-3-ацетопропионовой кислот.

Образование кетонов представляется нам протекающим согласно схеме 3.

Встречным синтезом получен натрийэнолят α -дикарбонильного соединения V; он подвергнут действию водной щелочи в условиях реакции расщепления, в результате чего получены аллилацетон и муравьиная кислота.

Таким образом, согласно схеме, следовало искать в продуктах реакции муравьиную кислоту. Действительно, подкислением реакционного остатка и экстрагированием была выделена муравьиная кислота, правда, в количестве несравненно меньшем, чем метилкетон. В случае солей IIIa и III в наряду с муравьиной кислотой получены также и кислоты общей формулы VI, выделенные в виде γ -лактонов:

Строение последних подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектров.

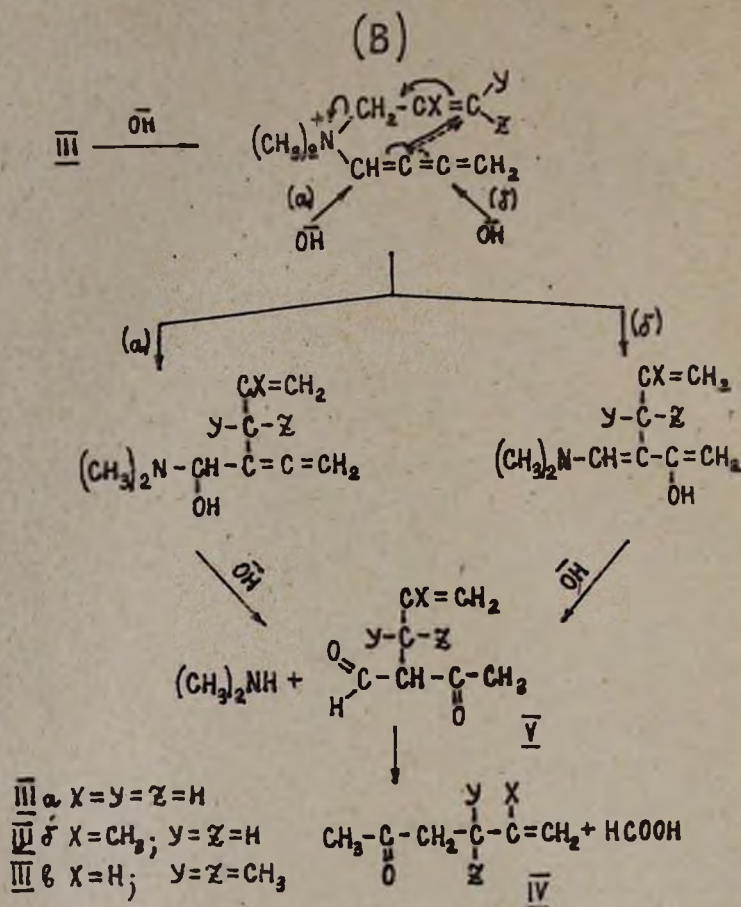
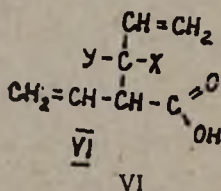


Схема 4.



Образование карбоновых кислот за счет обеих неопределенных групп промежуточно образующегося моноаммониевого комплекса представляется нам протекающим по схеме 4.

Образованию карбоновой кислоты при щелочном расщеплении диаммониевых солей III мы придаем особое значение, поскольку оно может иметь место только при участии α -ацетиленовой группировки в реакции перегруппировки—расщепления. Чисто внутримолекулярный шестичленный циклический механизм делает маловероятной возможность вовлечения в реакцию перегруппировки α -этильной группировки. Поэтому мы считаем, что образование карбоновой кислоты в результате реакции перегруппировки—расщепления свидетельствует в

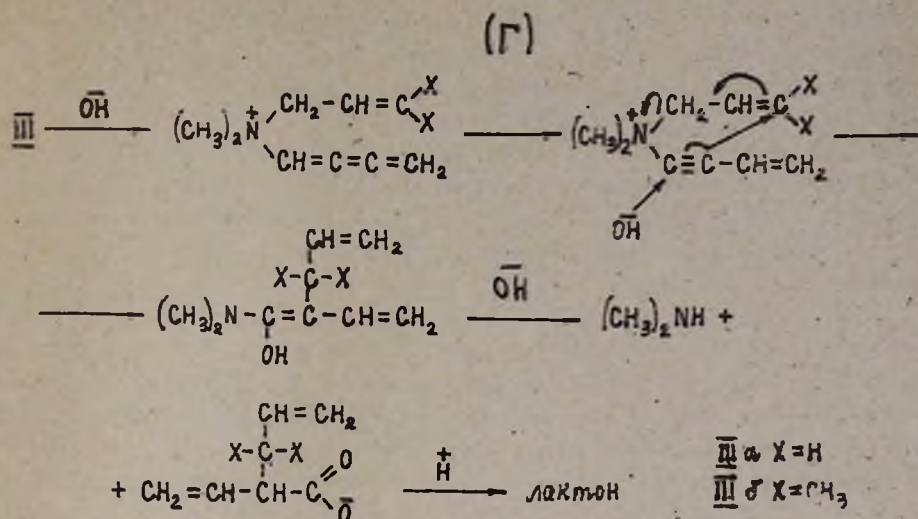


Схема 4.

пользу предложенного нами ранее химизма этой реакции, отличающегося от химизма чисто внутримолекулярной Клайзеновской перегруппировки тем, что движущей силой реакции является внешняя нуклеофильная атака гидроксильным ионом по α -углеродному атому α, β -непредельной группы, после чего имеет место перемещение электронного облака по шестичленному циклическому механизму. В результате нуклеофильной атаки углеродные атомы этинильной группы из состояния sp -гибридизации в аммониевом комплексе переходят в состояние sp^2 -гибридизации в биполярном ионе, а следовательно, могут вовлечься в шестичленный циклический механизм реакции. В продуктах реакции расщепления солей III мы не обнаружили диацетилена — вещества, являющегося основным безазотистым продуктом реакции щелочного расщепления бромистого 1,4-бис-(триметиламмоний)-бутина-2 [2]. Результаты расщепления приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Получение 1,4-дичетвертичных аммониевых солей (III). К раствору 0,2 моля 1,4-бисдиметиламинобутина-2 [2] в 150 мл метилового спирта при комнатной температуре прибавлялось 0,44 моля аллилгалогенида. На следующий день спирт удалялся в вакууме при комнатной температуре, остаток промывался сухим эфиром и сушился в вакуум-эксикаторе. Выходы почти количественные. Данные элементарного анализа приведены в таблице.

Общее описание реакции расщепления 1,4-дичетвертичных аммониевых солей. Смесь соли III с четырехкратным количеством 25%-ного водного раствора едкого натра нагревалась на масляной бане. Отгон собирался в тигрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из отгона извлекался неаминный продукт

реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием извлекались свободные амины. В случае солей IIIa—б к эфирному экстракту аминов прибавлялся акрилонитрил, и смесь оставлялась на несколько дней. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Диметиаллил- и, соответственно, диметилметаллиламин отгонялись с эфиром, их количество определялось титрованием. Количество диметиламина определялось по количеству образовавшегося диметил- β -цианэтиламина.

Из реакционного остатка подкислением и экстрагированием эфиром извлекались муравьиная кислота и лактон неопредельной кислоты.

Щелочное расщепление бромистого 1,4-бис-(диметиаллил-аммоний)-бутиа-2 (IIIa). Из 45,8 г (0,12 моля) соли IIIa получено 0,166 моля амина. Из этого количества выделено 0,0708 моля (59%) амина, *пикрат*, т. пл. 100°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиаллил-аммина, и 6,8 г (58%) диметил- β -цианэтиламина с т. кип. 165—168°/680 мм; *пикрат*, т. пл. 155°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получено 6,2 г (53%) аллилацетона с т. кип. 121—123°/680 мм; d_4^{20} 0,8419; n_D^{20} 1,4200.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 103—104°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с динитрофенилгидразоном аллилацетона, синтезированного из аллилацетоуксусного эфира [3].

Из реакционного остатка подкислением выделено 0,005 моля (4%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы, и 0,5 г (3%) лактона 1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты; т. кип. 104—105°/10 мм; d_4^{20} 0,9600; n_D^{20} 1,4618. MR_D найдено 36,07; вычислено 33,53. Найдено %: С 67,01; Н 8,19. $C_8H_{10}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 7,93.

Данные ИК-спектра свидетельствуют о наличии незамещенной винильной группы (интенсивное поглощение в области 3073 cm^{-1}) и γ -лактонной группировки (интенсивное поглощение в области 1784 cm^{-1}).

Диацетилен среди продуктов не обнаружен.

Расщепление хлористого 1,4-бис-(диметилметаллиламмоний)-бутиа-2 (IIIб). Из 32,2 г (0,1 моля) соли IIIб получено 0,181 моля амина, из него после взаимодействия с акрилонитрилом выделены 0,083 моля (83%) амина, *пикрат*, т. пл. 106°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилметаллиламина, и 7,3 г (75%) диметил- β -цианэтиламина; *пикрат*, т. пл. 155°.

Получено 3,7 г (33%) 2-метилгексен-1-она-5 с т. кип. 142—146°/680 мм; d_4^{20} 0,8673; n_D^{20} 1,4330.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 94°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с динитрофенилгидразоном 2-метилгексен-1-она-5, специально синтезированного из металлилацетоуксусного эфира.

Результаты щелочного расщепления 1,4-дичетвертичных аммониевых солей, содержащих бутин-2-ильную группу

Исходные соли	Молекулярные формулы	Ионный галогид в %		Продукты расщепления и выходы в %	Т. пл. 2,4-динитрофенил-гидразона в °C	Т. пл. пикрата в °C
		найдено	вычислено			
$ \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \quad \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Br} \quad \quad \text{Br} \end{array} $ IIIa	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Br}_2$	41,09	41,88	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ (58) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (59) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (53) $\text{HOCOCHCH} = \text{CH}_2^{**}$ (3) $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ HCOOH (4)	103—104	155* 110
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C} = \text{CH}_2 \quad \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array} $ IIIб	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_2$	23,97	22,11	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ (75) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CCH}_3 = \text{CH}_2$ (83) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (33) HCOOH (5,2) $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ (75) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (78) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (49) $\text{HOCOCHCH} = \text{CH}_2^{**}$ (11)	94	155* 106
$ \begin{array}{c} \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array} $ IIIв	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Cl}_2$	20,48	20,34	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CH} = \text{CH}_2$ HCOOH (9)	89	157 102

* Т. пл. пикрата диметил-β-цианэтиламина.

** Выделены в виде лактонов.

Получено 0,0052 моля (5,2%) муравьиной кислоты. Среди продуктов реакции диацетилен не обнаружено.

Синтез 2-метилгексен-1-она-5 осуществлен кетонным разложением металилацетоуксусного эфира, полученного в свою очередь разработанным ранее способом алкилирования ацетоуксусного эфира аллилгалогенидами в воднощелочной среде в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей [4].

а) Металилацетоуксусный эфир. К смеси 39 г (0,3 моля) ацетоуксусного эфира, 27,1 г (0,3 моля) металилхлорида и 2,9 г (0,03 моля) диметилбутен-2-иламина при нагревании на кипящей водяной бане и перемешивании в течение 20 минут прибавлен раствор 16,8 г (0,3 моля) едкого кали в 28 мл воды. Нагревание и перемешивание продолжалось еще в течение часа. Смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен, эфир отогнан. Перегонкой остатка получено 25,2 г вещества, перегнавшегося при 193—220°/680 мм, которое было непосредственно введено в реакцию кетонного разложения.

б) 2-Метилгексен-1-он-5. Смесь 25,2 г вещества, полученного в а, и 87 мл 10%-ного водного раствора едкого натра оставлена при комнатной температуре; через трое суток подкислена наполовину разбавленной серной кислотой, выделившийся слой отделен, высушен и перегнан. Получено 7 г (45,7%) 2-метилгексен-1-она-5, т. кип. 144—146°/680 мм; d_4^{20} 0,8611; n_D^{20} 1,4310. MR_D найдено 33,67; вычислено 34,08. Найдено %: С 74,03; Н 10,65. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71. Константы совпадают с литературными данными [4].

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 94°.

Расщепление хлористого 1,4-бис-(диметил-γ,γ-диметиаллил-аммоний)-бутина-2 (IIIв). Из 69,8 г (0,2 моля) соли IIIв получено 0,36 моля амина, из которого выделено 0,15 моля (75%) летучего амина, *пикрат*, т. пл. 157°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом, диметиламина, и 17,6 г (78%) диметил-γ,γ-диметиаллил-аммина с т. кип. 113—116°/680 мм; *пикрат*, т. пл. 102°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 12,4 г (49%) 3,3-диметилгексен-1-она-5, т. кип. 69—71°/45 мм; d_4^{20} 0,8532; n_D^{20} 1,4305. MR_D найдено 38,15; вычислено 38,68. Найдено %: С 76,20; Н 11,00. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 76,19; Н 11,11.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 89°.

Строение 3,3-диметилгексен-1-она-5 подтверждено данными ИК-и ЯМР-спектров, а также озонированием.

Из реакционного остатка подкислением выделено 0,018 моля (9%) муравьиной кислоты и 3,4 г (11%) лактона 4,4-диметил-1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты, т. кип. 125—127°/3 мм; d_4^{20} 1,0157; n_D^{20} 1,4674. MR_D найдено 42,11; вычислено 42,67. Найдено %: С 70,25; Н 9,15. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 70,18; Н 9,09. Строение лактона подтверждено данными ИК-спектра, свидетельствующими о наличии незамещенной винильной группы (интенсивное поглощение в области

3078 см^{-1}) и γ -лактонного кольца (интенсивное поглощение в области 1780 см^{-1}).

Озонирование 3,3-диметилгексен-1-она-5. Через раствор 5 г (0,04 моля) кетона в 40 г хлороформа в течение 20 часов при -18 — -20° пропущен ток озонированного кислорода со скоростью 25 л/час до появления светло-голубого окрашивания. Затем смесь перемешивалась в течение 6 часов при 60 с 18,6 мл 20%-ной перекиси водорода и 40 мл воды. Хлороформ был отогнан, остаток подщелочен и промыт эфиром. Подкислением получено 2,4 г (41,6%) 2,2-диметил-3-ацетопропионовой кислоты с т. кип. $138^\circ/10 \text{ мм}$; т. пл. 74 — 75° . Найдено %: С 58,53; Н 8,95. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,33.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 212° .

По литературным данным, т. кип. 2,2-диметил-3-ацетопропионовой кислоты $138^\circ/15 \text{ мм}$; т. пл. 75 — 76° ; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 212° [5].

Получено также 0,0162 моля (40,5%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы.

Взаимодействие с водной щелочью β -дикарбонильного соединения (Va), синтезированного из аллилацетона. а) **Получение натриевого производного β -дикарбонильного соединения** осуществлено по известной прописи для аналогичного соединения ацетона [6]. К смеси 2,3 г (0,1 моля) натрия и 23 г абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении постепенно прибавлен раствор 9,8 г (0,1 моля) аллилацетона в 7,4 г (0,1 моля) этилформиата. Из реакционной смеси отфильтровыванием эфира выделено 8,1 г (54,7%) натриевого производного β -дикарбонильного соединения. Титрованием раствором кислоты определен молекулярный вес 149; вычислен молекулярный вес 148.

б) **Взаимодействие со щелочью.** Смесь 5 г (0,034 моля) натриевого производного и 1,4 г (0,035 моля) едкого натра в 8,4 мл воды была оставлена на ночь при комнатной температуре, затем нагревалась на масляной бане в условиях реакции расщепления. Из перегонки обычной обработкой выделено 1,85 г (55,6%) аллилацетона. Подкислением реакционного остатка получено 0,01088 моля (32%) муравьиной кислоты.

В ы в о д ы

Найдена новая система 1,4-дичетвертичных аммониевых солей, способная при взаимодействии с водной щелочью подвергаться реакции перегруппировки-расщепления с образованием карбонильного соединения за счет общего и бокового радикалов аллильного типа.

Получены новые экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу ранее предложенной схемы реакции перегруппировки-расщепления аммониевых солей.

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Ռ. Բ. Միհասյան
և Մ. Ժ. Հովակիմյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVI. Բաւտիւն-2-իլեւնայից կենտրոնական ռադիկալ և ալիլային տիպի կողքի ռադիկալներ պարունակող 1,4-երկամոնիումային աղերի ջրաճիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ I ընդհանուր կառուցվածքով երկչորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումն աստիճանական ընթացք ունի: Ճեղքման առաջին աստիճանում ստացվում են II ընդհանուր կառուցվածքով մոնոամոնիումային աղեր, որոնք փոքրիկ պայմաններում ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման: Այդ աղերի ճեղքումն ընթանում է համաձայն 1 սխեմայի:

Ներկա հոդվածը նվիրված է III ընդհանուր կառուցվածքով երկամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիային: I կառուցվածքով աղերի ճեղքման նմանությունը կարելի էր սպասել, որ III կառուցվածքի աղերի ճեղքումը կընթանա համաձայն 2 սխեմայի: Ինչպես ցույց են տալիս ստացված արդյունքները, որոնք բերված են աղյուսակում, III կառուցվածքով ամոնիումային աղերի ճեղքումը նույնպես ընթանում է աստիճանական կարգով: Սակայն միջանկյալ ստացված մոնոամոնիումային աղի հետագա փոխարկություններն այլ բնույթ ունեն և հանգեցնում են մեթիլկետոնի, մրջնաթրթվի և չհագեցած կարբոնաթթվի գոլացման: Մեթիլկետոնի (IV) և մրջնաթրթվի գոլացման ռեակցիայի համար առաջարկված է 3 սխեման, իսկ չհագեցած կարբոնաթթվի (VI) համար, որն անշատված է Վ-լակտոնի ձևով, 4 սխեման:

Կարբոնաթթվի առաջացումը վկայում է ի օգուտ վերախմբավորման ճեղքման ռեակցիայի համար մեր առաջարկած սխեմայի, քանի որ վեցանդամանի օդակով կատարվող գույն ներմուկեկուլային մեխանիզմը շատ անհավանական է դարձնում վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիան ալիլային տիպի և α-ացետիլենային խմբեր պարունակող ամոնիումային միացություն համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР 34, 75 (1962).
2. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Минжоян, ЖОХ 27, 604 (1957).
3. А. Т. Бабаян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ 24, 1887 (1954).
4. W. Kirmel, A. C. Core, J. Am. Chem. Soc. 65, 1996 (1943).
5. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва. 1949, 591; L. Crombie, K. Mackenzie, J. Chem. Soc. 1958, 4417.
6. Bellst. 1, 4 ver., 1 Erg., 767.