

УДК 541.124+547.417

А. Т. Бабаян, К. Ц. Такмазян и Э. С. Ананиян

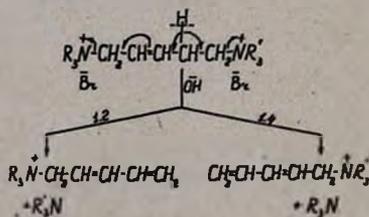
Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXVIII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2

Нами [1] показано, что воднощелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2 протекает ступенчато и что отщепление первой молекулы третичного амина, легко происходящее в условиях комнатной температуры, идет почти исключительно по месту 1,2 и лишь в незначительной степени происходит 1,4-расщепление. На основании полученных данных было заключено, что при прочих равных условиях 1,2-отщепление протекает легче 1,4-отщепления.

Однако, как это видно из схемы, приведенной в предыдущем сообщении [1], выбранные нами соли не полностью обеспечивают тождественность условий. Реакции отщепления первой молекулы амина по 1,2 и по 1,4 приводят к моноаммониевым солям, в которых непредельные группы, образующиеся в результате отщепления, имеют разное строение (енин и кумулен соответственно). Можно было считать, что наблюдаемое нами преимущественное отщепление по месту 1,2 связано именно с этим обстоятельством.

Чтобы исключить это различие, нами синтезирован ряд солей 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентена-2, расщепление которых в обоих направлениях должно протекать через промежуточное образование моноаммониевой соли с одной и той же непредельной группой:

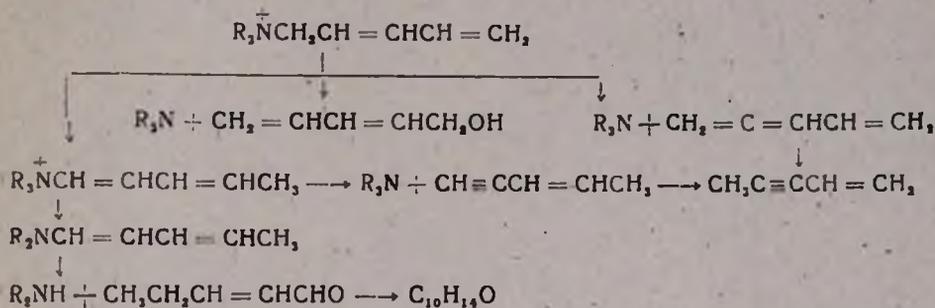


Полученные результаты приведены в таблице. Первая стадия расщепления этих солей, протекающая при 20—25°, согласно результатам, опять идет преимущественно по месту 1,2. Состав аминных продуктов второй стадии расщепления соответствует данным, полученным для первой стадии.

При расщеплении изучаемых нами солей промежуточно образуются моноаммониевые соли, содержащие 2,4-пентадиенильную группу. При термическом расщеплении гидроокиси триметил-2,4-пен-

тадиениламмония Лукеш и Плимл [2] получили триметиламин, диметиламин, пирилен, 2,4-пентадиенол-1 и карбонильное соединение $C_{10}H_{14}O$, не дающее твердых производных с гидросиламином, семикарбазидом и 2,4-динитрофенилгидразином; при гидрировании над платиновым катализатором соединение это присоединяло восемь атомов водорода. Полагают, что оно является 2-пропенил-2,4-гептадиенолом. Расщепление йодистой соли под действием едкого кали привело к полному осмолению продуктов реакции. К сожалению, в работе не приводятся условия расщепления йодистой соли.

Нами изучались бромистые соли. В нейтральных продуктах второй стадии расщепления солей под действием водного раствора едкого кали наряду с указанными в [2] соединениями был найден также и пентен-2-аль. Реакция расщепления триалкил-2,4-пентадиениламмониев может быть представлена схемой:



Исходные диамины были получены из 1-диалкиламинобутинов-3 по реакции Манниха [3] с последующим гидрированием [4]. В свою очередь 1-диалкиламинобутины-3 получены изомеризацией диалкиламинобутинов-2 под действием натрия [5]*. В качестве растворителя вместо диэтилового эфира применен диоксан.

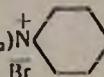
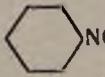
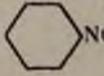
Экспериментальная часть

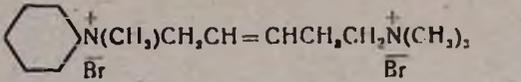
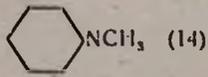
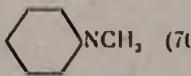
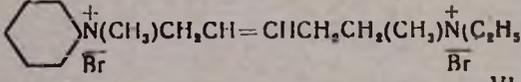
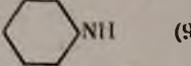
Реакция расщепления. I стадия. Раствор около 0,03 молей испытуемой соли в четырехкратном молярном количестве 25%-ного водного раствора едкого кали оставлялся на ночь при комнатной температуре. Продукты расщепления в небольшом вакууме при 25—30° отгонялись в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. Реакционная смесь промывалась эфиром и эфирный экстракт прибавлялся в приемник с соляной кислотой. Общее количество отщепившегося амина определялось обратным титрованием содержимого приемника. Выпариванием и высушиванием солянокислого раствора определялось количество соли. По количеству и по данным элементарного анализа соли определялся состав отщепившихся аминов. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. Идентифика-

* Синтез этих аминосоединений будет подробно описан в одном из следующих сообщений.

Таблица

Расщепление бромистых солей 1,5-(триалкиламмоний)-пентенов-2 под действием 25%-ного водного раствора едкого кали при 20–25° (I стадия) и далее при 100–110° (II стадия)

Исходная аммониевая соль	Т. пл. в °С	I стадия		II стадия		
		общий выход амина в молях на моль исход- ной соли	отщепившиеся амины (%-ное со- держание в смеси)	общий выход амина в молях на моль взятой соли	отщепившиеся амины (%-ное со- держание в смеси)	неаминные продукты рас- щепления (выход в %)
1	2	3	4	5	6	7
$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <p style="text-align: center;"><i>цис</i></p>	207	0,88	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (100)	0,95	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (7) $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (82) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (9)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (10)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <p style="text-align: center;"><i>цис</i></p>	219	0,91	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (83) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (17)	1,02	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (8,5) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (32) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (53)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (24) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (12) $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (4) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (4)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;"><i>транс</i></p>	229	0,99	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (86) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (14)	0,81	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (11) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (7) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (77)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (11)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{N}^+$  <p style="text-align: center;"><i>цис</i></p>	242	0,88	 NCH_3 (100)	0,87	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (82) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (8)  NCH_3 (8)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (10)

1	2	3	4	5	6	7
 <p style="text-align: center;"><i>цис</i> V</p>	229	0,80	<p>(CH₃)₃N (86)</p>  <p>(14)</p>	1,14	<p>(CH₃)₃N (16)</p>  <p>(12)</p>  <p>(70)</p> <p>(C₂H₅)₂NCH₃ (7)</p>	CH ₃ CH ₂ CH=CHCHO (7)
 <p style="text-align: center;"><i>цис</i> VI</p>	210	0,93	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ (100)	0,94	 <p>(9)</p>  <p>(75)</p>	CH ₃ CH ₂ CH=CHCHO (7)

ция аминов проводилась определением температур плавления их пикратов и проб смешения с известными образцами.

II стадия. Реакционная смесь нагревалась далее при 100—110°. Отгон собирался в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. Эфирный экстракт реакционного остатка промывался солянокислым раствором из приемника. Эфирный слой, содержащий неаминные продукты реакции, отделялся, сушился и перегонялся. Определение общего количества аминов и их идентификация проводились аналогично описанному в первой стадии. Вторичные амины отделялись от третичных взаимодействием с акрилонитрилом. Полученные данные приведены в таблице.

Расщепление дибромметилата цис-1-диэтиламино-5-диметиламинопентена-2. I стадия. Из 71 г (0,19 моля) соли (II) получено 0,1725 моля амина. После выпаривания солянокислого раствора осталось 17,25 г чистой соли. Средний молекулярный вес 100, что соответствует смеси 83% солянокислой соли триметиламина и 17% соли диэтилметиламина. Найдено %: С 39,03; Н 10,60; N 13,60; Cl 35,04; Средний молекулярный вес, высчитанный по данным процентного содержания азота 102, по данным хлора, 101. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром выделены свободные амины. Из первой порции отогнавшегося эфира (30—31°) выделен *пикрат* с т. пл. 213—214°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина. Из высшей фракции (35—40°) выделен *пикрат* с т. пл. 182°; не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диэтилметиламина.

II стадия. Реакционная смесь нагревалась при 100—110°. Обратной титрацией взятой кислоты найдено 0,193 моля амина. После подщелачивания и экстрагирования амина эфиром экстракт подвергнут перегонке. Собрана фракция, кипящая при 30—55°, состоящая из смеси аминов с эфиром, и 0,35 г амина с т. кип. 89—92°/6 мм. n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 0,9119. Молекулярный вес по титрации 152—157. Найдено %: С 69,18; Н 69,90; N 11,30, 11,33; N 9,76, 10,00. Соединение это ближе не изучено.

К фракции (30—55°) прибавлено 5,5 г акрилонитрила и смесь оставлена при комнатной температуре. Через четыре дня смесь разогнана, получена фракция, кипящая при 30—75°, состоящая из эфира и легкокипящих аминов, и 7,5 г (0,06 моля) диэтил-β-цианэтиламина с т. кип. 181—182°; n_D^{20} 1,4315; т. пл. *пикрата* 88—89°; не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Фракцию, кипящую при 30—75°, подвергли перегонке с длинным дефлегматором. Отгон, собранный при 29—31°, по титрации содержал 0,0165 моля амина, *пикрат* которого плавится при 213° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

Фракция, кипящая при 34—60°, по титрации содержала 0,1027 моля амина, *пикрат* которого плавится при температуре 182°, не дает

депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диэтилметиламина.

Из реакционного остатка выделено также 1,95 г полимерного соединения. Найдено %: С 69,84; 70,10; Н 9,37; 9,43; N 5,03; 5,34.

Выделены следующие неаминные продукты:

0,5 г пентен-4-ина-2 с т. кип. 50—55°/680 мм; n_D^{20} 1,4430, что совпадает с литературными данными [2].

3,67 г пентен-2-оля с т. кип. 53—54°/60 мм; n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 0,8576. M_{RD} найдено 25,86; вычислено 26,18. Найдено %: С 71,29; Н 9,87. C_5H_8O . Вычислено %: С 71,43; Н 9,52. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 145°. Найдено %: С 50,17; Н 4,57; N 21,02. $C_{11}H_{12}N_4O_4$. Вычислено %: С 50,00; Н 4,51; N 21,21. В ИК-спектрах имеется интенсивное поглощение в областях 2706, 1698 и 1636 $см^{-1}$, что характеризует альдегидную группу, сопряженную с винильной группой.

0,65 г пентадиен-2,4-оля-1 с т. кип. 56—58°/11 мм; n_D^{20} 1,4885. В ИК-спектрах поглощение в областях 3343, 3423, 3072, 971, 902, 1600 и 1636 $см^{-1}$, характеризующее гидроксильную группу, монозамещенную и дизамещенную винильные группы, находящиеся в сопряжении.

1,75 г соединения с т. кип. 90—92°/11 мм; n_D^{20} 1,5172; d_4^{20} 0,9469. Найдено %: С 79,95; Н 9,15. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 9,33. В ИК-спектрах имеются поглощения в области 1670, 1695, 2706, 1568 и 1606 $см^{-1}$, свидетельствующие о наличии карбонильной группы, находящейся в сопряжении с диеновой системой.

В ы в о д ы

Воднощелочное расщепление бромистых солей 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2 протекает в две стадии. В первой стадии имеет место преимущественно 1,2-отщепление третичного амина за счет азота положения 5. В нейтральных продуктах второй стадии расщепления установлено наличие пентен-2-оля.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1964

Ա. Ք. Բաբայան, Կ. Մ. Քահնազյան և Է. Ս. Աճառյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՍԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVIII. 1,5-Երկ-(եռակլիլամոնիում)-պենտեն-2-Շերի հիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ աշխատանքում ցույց ենք տվել, որ 1,5-երկ-(եռակլիլամոնիում)-պենտին-2-Շերի շրահիմնային ճեղքումը կատարվում է աստիճանաբար: Երրորդային ամինի առաջին մոլեկուլի պոկումը, որը հեշտությամբ

տեղի է առնենում սենյակային ջերմաստիճանում, կատարվում է գրեթե բացառապես 1,2 դիրքից և աննշան չափով՝ 1,4-դիրքից: Ստացված արդյունքների հիման վրա արված է այն հետևությունը, որ այլ հավասար պայմաններում 1,2-պոկումը կատարվում է ավելի հեշտ, քան 1,4-ը:

Սակայն ուսումնասիրված օրինակները դեռևս չեն ապահովում լրիվ հավասար պայմաններ վերոհիշյալ երկու ուղղություններով ճեղքման համար: Այսպես, ամինի առաջին մոլեկուլի անջատումը 1,2- կամ 1,4-պոկմամբ հանգեցնում է տարբեր կառուցվածքի չհաջեցած խմբով միջանկյալ ամոնիումային աղերի ստացման (համապատասխանաբար ենինային կամ կումուլենային): Հնարավոր էր, որ նախկինում դիտված 1,2-ուղղությամբ գերակշռող պոկումը արդյունք էր հատկապես այդ հանդամանքի: Ներկա աշխատանքում սինթեզել ենք մի շարք 1,5-երկ-(հուալիլամոնիում)-պենտեն-2-ների աղեր, որոնց ճեղքումը թե՛ 1,2-և թե՛ 1,4-ուղղությամբ կհանգեցնեի միևնույն 2,4-պենտադիենային խմբով միաամոնիումային աղերի ստացման:

Ստացված արդյունքները (աղյուսակ) ցույց են տալիս, որ 1,5-երկ-(հուալիլամոնիում)-պենտեն-2-ների բրոմական աղերի ջրահիմնային ճեղքումը կատարվում է աստիճանաբար: Ճեղքման առաջին աստիճանում գերակշռում է երրորդային ամինի 1,2-պոկումը ի հաշիվ 5-դիրքի ազդեցության:

Ճեղքման երկրորդ աստիճանում ստացված չեզոք պրոդուկտներում հաստատված է պենտեն-2-ալի առկայությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Թ. Բաբայան, Կ. Ս. Թակմազյան, Յ. Ս. Անանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 18, (1965).
2. R. Lukes, J. Pliml, Coll. Czech. Chem. Commun. 21, 625 (1956).
3. R. Epsztein, M. Olumucki, J. Marszak, Bull. soc. chim. France 2, 952 (1953).
4. J. H. Biel, F. Di pierro, J. Am. Chem. Soc. 80, 4614 (1958).
5. Ա. Թ. Բաբայան, Վ. Գ. Վարտանյան, ЖОХ 26, 2789 (1956).