

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124 + 547.861.3.

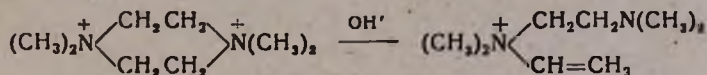
А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Г. Б. Багдасарян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXIX. Щелочное расщепление солей пиперазиния, содержащих группу аллильного типа

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с заместителем аллильного типа группу, которая при взаимодействии с водной щелочью может перейти в α,β -непредельную группу, расщепляются с образованием карбонильного соединения за счет обеих названных групп [1, 2].

Аналогичную картину следовало ожидать и в случае солей пиперазиния, содержащих группы аллильного типа. В пользу этого говорили и литературные данные [3], согласно которым при щелочном расщеплении дигалоидметилатов N,N'-диметилпиперазина образуются тетраметилэтилендиамин и ацетилен, что свидетельствует о промежуточном образовании аммониевой соли, содержащей винильную группу:

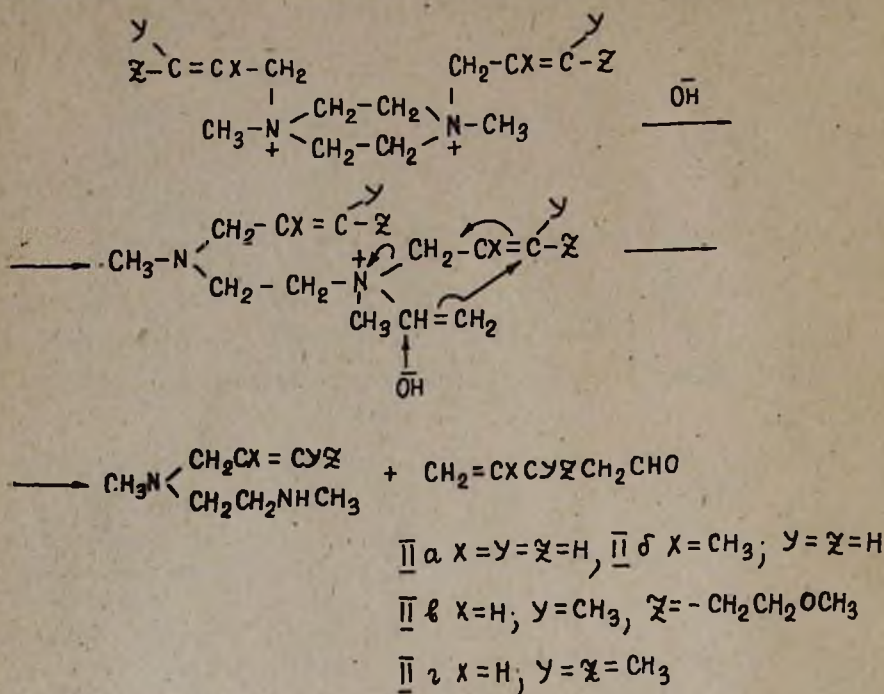


Взаимодействием N,N'-диметилпиперазина с галогенидами аллильного типа нами получен ряд пиперазиниевых солей (II), которые подвергнуты воднощелочному расщеплению. Во всех случаях получены продукты реакции перегруппировки—расщепления согласно схеме (см. схему).

Ни в одном случае не наблюдалось выделения ацетилена. Полученные результаты приведены в таблице. Как видно из данных, в случае солей (IIв) и (IIг) перегруппировка-расщепление сопровождается параллельно протекающей реакцией гофмановского отщепления 1,3-диена с образованием N,N'-диметилпиперазина.

Высокие выходы продуктов перегруппировки-расщепления в случае солей (IIа) и (IIб) свидетельствуют о том, что первая стадия взаимодействия этих солей с водной щелочью протекает почти исключительно с образованием моноаммониевой соли, содержащей винильную группу.

Отсутствие ацетилена в продуктах реакции говорит о том, что вовлечение образовавшейся винильной группы в реакцию перегруппировки-расщепления протекает несравненно легче, чем отщепление



Схема

ацетилена за счет этой группы. Вместе с тем это говорит и о том, что образование ацетилена при щелочном расщеплении дибромметилата N,N'-диметилпиперазина не одностадийный процесс.

Реакция воднощелочного расщепления солей типа (II) может быть использована в препаративной химии для получения вторично-третичных этилендиаминов.

Экспериментальная часть

Расщепление дичетвертичных аммониевых солей диметилпиперазина. Смесь испытуемых солей с трехкратным количеством 25% водного раствора едкого кали нагревалась на масляной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из отгона извлекался неаминный продукт реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. Образования газообразных продуктов не наблюдалось.

Расщепление дибромметилата N,N'-диаллилпиперазина (IIa). Из 30,7 г (0,0862 моля) соли (IIa) получено 10,0 г (0,0781 моля, 90,6%) N-метил-N'-метилаллилэтилендиамина с т. кип. 154—155,5°/680 мм; d_4^{20} 0,8187; n_D^{20} 1,4432. Найдено %: С 65,7; Н 12,9; N 21,65. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено %: С 65,6; Н 12,5; N 21,87.

Пикрат, т. пл. 156—157°.

В качестве неаминного продукта найдено: 0,47 г (6,3%) карбонильного соединения, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 118—119° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном пентен-4-оля, и 2,8 г (43,3%) продукта кротоновой конденсации пентен-4-оля с т. кип. 91—94°/12 мм; d_4^{20} 1,4828. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 100—111°, не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [2].

Расщепление дихлорметилата N,N'-диметилпиперазина (IIб). Из 26,8 г (0,0908 моля) соли (IIб) получено 9,6 г (74,4%) N-метил-N'-метил-N'-металлилэтилендиамина с т. кип. 84—86°/45 мм; d_4^{20} 0,8187; n_D^{20} 1,4440. Найдено %: С 67,07; Н 12,75; N 19,56. $C_8H_{18}N_2$. Вычислено %: С 67,6; Н 12,67; N 19,71.

Пикрат, т. пл. 159—160°.

Из неаминных продуктов найдено 0,5 г (5,1%) 4-метилпентен-4-оля; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 87—88°, и 4,8 г (59,2%) продукта кротоновой конденсации 4-метилпентен-4-оля с т. кип. 105—108°/9 мм; d_4^{20} 0,8654; n_D^{20} 1,4825. Найдено %: С 79,1; Н 10,31. $C_{13}H_{18}O$. Вычислено %: С 80,8; Н 10,1. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 147,5—148°. Найдено %: С 60,9; Н 6,17; N 15,16. $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: С 60,3; Н 6,14; N 15,6.

Расщепление дихлорметилата N,N'-ди-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-пиперазина (IIв). Из 37,6 г (0,0914 моля) соли (IIв) получено 3,4 г (32,6%) N,N'-диметилпиперазина, *пикрат*, т. пл. 275°, не дает депрессию с известным образцом, и 10 г (54,6%) N-метил-N'-метил-N'-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-этилендиамина с т. кип. 151—153°/40 мм; d_4^{20} 0,8851, n_D^{20} 1,4630. Найдено %: С 65,9; Н 12,25; N 14,40. $C_{11}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 66,0; Н 12,0; N 14,0.

Пикрат, т. пл. 117—118°.

Из неаминных продуктов найдено 3,3 г (32,2%) 3-метил-5-метоксипентадиена-1,3 [4] с т. кип. 131—133°/680 мм; n_D^{20} 1,4620 и 8,0 г (56%) 3-метил-3-метоксипентен-4-оля с т. кип. 117—120°/30 мм; n_D^{20} 1,4470. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 116—117°, не дает депрессии в смеси с известным образцом [2].

Расщепление дихлорметилата N,N'-ди-(γ,γ-диметилалил)-пиперазина (IIг). Из 32,3 г (0,1 моля) соли (IIг) получено 7,85 г (68,8%) N,N'-диметилпиперазина, *пикрат*, т. пл. 275°, не дает депрессии в смеси с известным образцом, и 2,8 г (18%) N-метил-N'-метил-N'-(γ,γ-диметилалил)-этилендиамина с т. кип. 120—122°/82 мм; d_4^{20} 0,8401; n_D^{20} 1,4558. Найдено %: С 68,89; Н 12,9; N 18,52. $C_9H_{20}N_2$. Вычислено %: С 69,2; Н 12,8; N 17,9.

Пикрат, т. пл. 155—156° (водный спирт).

Из неаминных продуктов найдены изопрен и 2,0 г (17,8%) 3,3-диметилпентен-4-оля с т. кип. 128—130°/680 мм. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 110°, не дает депрессии в смеси с известным образцом [2].

В ы в о д ы

Воднощелочное расщепление солей пиперазиния протекает ступенчато через стадию моноаммониевой соли, содержащей винильную группу.

Показано, что при наличии у азота групп аллильного типа воднощелочное расщепление солей пиперазиния приводит к образованию продуктов реакции перегруппировки-расщепления: альдегида и вторично-третичного этилендиамина.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 III 1964

Յ. Թ. Քարայան, Մ. Հ. Ինճիկյան և Հ. Բ. Բաղդասարյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXIX. Արիլ խումբ պարունակող պլպերագինիումի աղերի ճիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Արիլային տիպի և ռեակցիայի ընթացքում α,β -չհագեցած կապ առաջացնելու ընդունակ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը հիմքի ջրային լուծույթի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման:

Նման պատկեր պիտք էր սպասել նաև ալիլային տիպի խմբեր պարունակող պլպերադինիումի աղերի և ջրային հիմքի փոխազդման ժամանակ: Ըստ գրական տվյալների, N,N' -դիմեթիլպլպերադինի փհալոգենմեթիլատները ջրային հիմքով ճեղքելիս առաջացնում են տետրամեթիլէթիլենդիամին և ացետիլեն: Ացետիլենի առաջացումը կարելի է պատկերացնել որպես ռեակցիայի աստիճանական ընթացք՝ վինիլային խումբ պարունակող միջանկյալ չորրորդային ամոնիումային աղի առաջացման և նրա հետագա ճեղքման, և կամ երկչորրորդային ամոնիումային աղի ոչ աստիճանական ճեղքման արդյունք:

Այդ հարցը պարզելու նպատակով մենք սինթեզել ենք IIa—г աղերը և ուսումնասիրել նրանց ջրահիմնային ճեղքման պրոդուկտները: Ցույց է տրված (տես աղյուսակը), որ նշված աղերը ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման, առաջացնելով համապատասխան պրոդուկտներ. ացետիլեն չի հալոտաբերված: IIb—г աղերը վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի հետ մեկտեղ ենթարկվում են նաև հոֆմանյան ճեղքման:

Առաջարկված է երկրորդային-երրորդային խումբ 1,2-դիամինների ստացման պրիպարատիվ եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН АрмССР 36, 95 (1963); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ 34, 411 (1964).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ 34, 416 (1964).
3. L. Knorr, Ber. 37, 3507 (1904); O. Hromatka, C. Skopalik, Monatsh. 83, 38 (1952).
4. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ 31, 611 (1961).