

УДК 541.124 + 547.333.4

А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Ж. Г. Гегелян

## Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXX. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей,  
содержащих метоксильный заместитель

Нами показано, что введение метоксильного заместителя в  $\delta$ -положение бутин-2-ильной группы четвертичной аммониевой соли затрудняет ее отщепление [1]. Так, например, было показано, что 4-метоксибутин-2-ильная группа отщепляется труднее 5-метоксипентин-2-ильной и бутин-2-ильной групп.

С целью установления места 4-метоксибутин-2-ильной группы в ряду относительной легкости отщепления групп нами подвергнуты воднощелочному расщеплению хлористый диметил-(бутен-2-ил)-(4-метоксибутин-2-ил)-аммоний (I) и хлористый диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(4-метоксибутин-2-ил)-аммоний (II). Кроме того, с целью выяснения влияния метоксильной группы, находящейся в  $\delta$ -положении бутен-2-ильной и  $\beta$ -положении этильной группы, на реакцию расщепления нами синтезированы и подвергнуты воднощелочному расщеплению четвертичные аммониевые соли (III—VIII), содержащие эти группы. Строение аммониевых солей и результаты расщепления приведены в таблице. Как видно из нее, при расщеплении солей (I) и (II) получают продукты отщепления за счет обеих  $\beta, \gamma$ -непредельных групп с некоторым преобладанием продукта отщепления 4-метоксибутин-2-ильной группы. При расщеплении названных солей наряду с продуктами отщепления были получены продукты реакции перегруппировки-расщепления — диметиламин и соответствующие альдегиды.

На основании полученных ранее данных об отсутствии реакции перегруппировки-расщепления у хлористых солей диалкилдибутен-2-ил- и диалкилди-(3-метилбутен-2-ил)-аммония [2] и способности тройной связи к изомеризации [3] можно считать, что перегруппировка-расщепление имеет место за счет изомеризации группы с метоксильным заместителем. Расщепление солей (I) и (II) можно изобразить схемой 1:

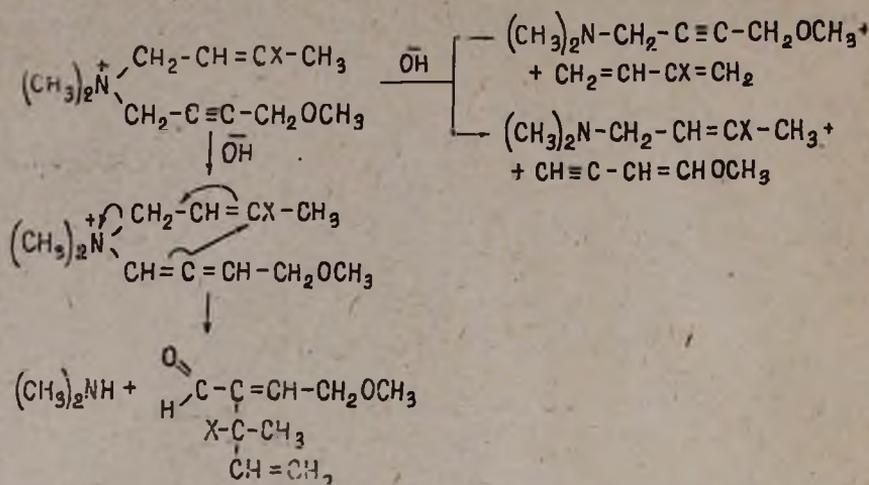
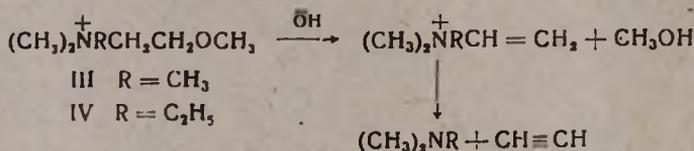


Схема 1.

Щелочное расщепление бромистых солей триметил-2-метоксиэтиламмония (III) и диметилэтил-2-метоксиэтиламмония (IV) приводит к образованию, наряду с другими продуктами отщепления, ацетилена. Образование его можно представить протекающим через стадию образования четвертичной аммониевой соли с винильной группой [4]:



Щелочное расщепление бромистого триметил-(4-метоксибутен-2-ил)-аммония (V) приводит к отщеплению триметиламина с образованием 1-метоксибутадиена-1,3.

Как видно из таблицы, при расщеплении хлористого диметил-(2-метоксиэтил)-(4-метоксибутен-2-ил)-аммония (VI) образуется только продукт отщепления 4-метоксибутен-2-ильной группы—1-метоксибутадиен-1,3.

Такое протекание реакции расщепления находится в соответствии с полученными ранее в нашей лаборатории данными по щелочному расщеплению четвертичных аммониевых солей, в которых одна из сравниваемых групп является винилом другой [5], и может быть объяснено тем, что в  $\beta$ -метоксиэтильной группе отщепляющийся атом водорода активирован только  $\alpha$ -метоксильной группой и  $\beta$ -аммониевым ионом, в 4-метоксибутен-2-ильной же группе к действию аналогично расположенной метоксильной группы и аммониевого иона (передаваемого через двойную связь) прибавляется активирующее влияние самой двойной связи.

При щелочном расщеплении хлористого диметилбутен-2-ил-(4-метоксибутен-2-ил)-аммония (VII) были получены продукты отщепления за счет обеих  $\beta,\gamma$ -непредельных групп примерно в равных количествах; это говорит о том, что метоксильная группа, находящаяся в  $\delta$ -положении группы с  $\beta,\gamma$ -двойной связью, не оказывает существенного влияния на ее отщепление. При расщеплении названной соли наряду с продуктами отщепления были получены также продукты реакции перегруппировки-расщепления: диметиламин и соответствующий альдегид с выходами 33 и 36% соответственно. Расщепление соли (VII) можно представить протекающим по схеме 2:

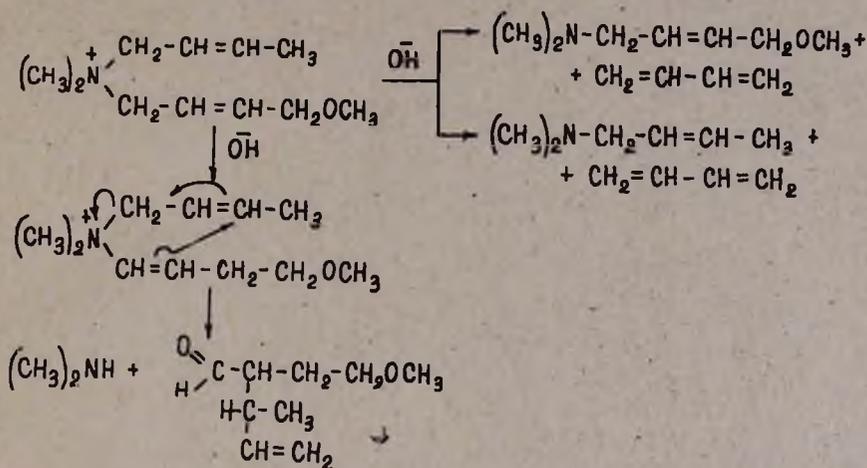
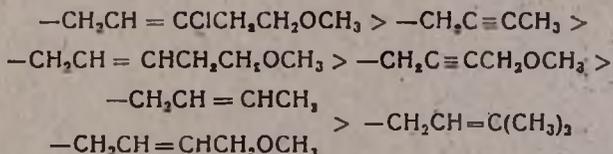


Схема 2.

Как видно из таблицы, при расщеплении хлористого диметил-(4-метоксибутен-2-ил)-(5-метоксипентен-2-ил)-аммония (VIII) также имеет место, правда в незначительном количестве, образование продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

На основании полученных данных группы с  $\delta$ -метоксильным заместителем могут быть внесены в составленный нами ранее ряд относительной легкости отщепления групп [6] следующим образом:



### Экспериментальная часть

**1-Диметиламино-4-метоксибутен-2.** В раствор 29,5 г хлористоводородной соли 1-диметиламино-4-метоксибутина-2 в 200 мл этилового спирта пропущен водород (в присутствии катализатора Pd на асбесте) до поглощения 4,8 л. Из хлористоводородной соли подщелачиванием выделен амин. Получено 19 г (82,5%) 1-диметиламино-4-метоксибутена-2, т. кип. 69—70°/38 мм;  $d_4^{20}$  0,8511;  $n_D^{20}$  1,4350. MR<sub>D</sub>

## Взаимодействие четвертичных аммониевых солей, содержащих метоксильный заместитель, с водной щелочью

Исходная четвертичная аммониевая соль	Ионный галогид в %		Т. реакции в °С	Продукты расщепления	Выход в %	Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов	Т. пл. пикратов (пикролонов) аминов
	найдено	вычислено					
1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{I} \end{array}$	16,61	16,32	105–110	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHOCH}_3$ $\text{ONCC}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ и смола	4 19 60 — 14 7		112–113 151* 157
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{II} \end{array}$	15,68	15,33	105–110	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHOCH}_3$ $\text{ONCC}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$ $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ и смола	9 18 34 — 6 28	161–162	112–113 102–103 157
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{Br}^- \\ \text{III} \end{array}$	40,24	40,40	135–150	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ $[\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3] \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	94 35 45		216 145–146

1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{IV} \end{array}$	37,49	37,73	115-135	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \text{CH}\equiv\text{CH} \\ \text{[CH}_2=\text{CHOCH}_3] \rightarrow \text{CH}_2\text{CHO} \end{array}$	45 40 84 15	145-146	(150-151) 195
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{Br}^- \\ \text{V} \end{array}$	35,81	35,71	100-105	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOCH}_3 \end{array}$	95 70		216
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{VI} \end{array}$	15,22	15,88	110-115	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NH} \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	77 75 23 21 33 21 20 36		(150-151) 151* 68-69 157
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{VII} \end{array}$	16,00	16,26	100-105	$\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \begin{array}{c} \text{CHCH}_3 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	21 20 36		
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{VIII} \end{array}$	12,37	12,47	100-105	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NH} \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	71 11 73 5	70-72	68-69 157

\* Температура плавления йодметилата.

найдено 39,55; вычислено 39,65. Найдено %: N 10,83.  $C_7H_{13}NO$ . Вычислено %: N 10,85.

*Пикрат*, т. пл. 68—69°.

ИК-спектр свидетельствует о наличии двойной связи ( $3071 \text{ см}^{-1}$ ).

*Общая методика расщепления.* Смесь испытуемых солей с двухкратным количеством 25%-ного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из отгона извлекался неаминный продукт реакции. Растворимые в воде альдегиды осаждались из воды, отогнанной из солянокислого раствора, в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием извлекались свободные амины. Титрацией определялось общее количество аминов; в отогнанном эфире титровались диметиламин и триметиламин. Идентификация аминов проводилась определением температур плавления пикратов и проб смешения их с известными образцами. Газообразные продукты собирались в газометре.

*Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутин-2-ил)-(3-метилбутен-2-ил)-аммония (II).* Из 23,4 г (0,1 моля) соли (II) получено 0,081 моля амина. В отогнанном эфире найдено 0,03355 моля (33,5%) диметиламина. *Пикрат* плавится при 157° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина.

Выделено 2 г (17,6%) амина с т. кип. 116—120/680 мм и т. пл. пикрата 102—103°, не давшего депрессии в смеси с пикратом диметил- $\gamma,\gamma$ -диметилалиламина [8], и 1,1 г (9%) амина с т. кип. 63—65°/25 мм и т. пл. пикрата 112—113°, не давшего депрессии в смеси с пикратом 1-диметиламино-4-метоксибутина-2 [9]. Из неаминных продуктов выделено: 0,5 г (6%) 4-метоксибутен-3-ина-1, т. кип. 105—107°/680 мм;  $d_4^{20}$  0,9314;  $n_D^{20}$  1,4800. Из него получен 2,4-динитрофенилгидразон тетролового альдегида, т. пл. 131—132°. Найдено %: C 48,00; H 3,08; N 22,22.  $C_{10}H_7N_4O_4$ . Вычислено %: C 48,38; H 3,22; N 22,58. Получено также 4,7 г (28%) 2-( $\beta$ -метоксиэтилиден)-3,3-диметилпентен-4-оля, т. кип. 87—88°/8 мм;  $d_4^{20}$  0,9772;  $n_D^{20}$  1,4650. Найдено %: C 70,93; H 8,81.  $C_{10}H_{16}O_2$ . Вычислено %: C 71,42; H 9,52.

*2,4-Динитрофенилгидразон*, т. пл. 161—162°.

ИК-спектр свидетельствует о наличии незамещенной винильной группы ( $3080 \text{ см}^{-1}$ ), сопряженной карбонильной группы ( $1703 \text{ см}^{-1}$ ) и эфирной группы ( $1114, 1163, 1132 \text{ см}^{-1}$ ).

*Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутин-2-ил)-(бутен-2-ил)-аммония (I).* Из 18,7 г (0,086 моля) соли (I) получено 0,0743 моля амина. В отогнанном эфире найдено 0,0514 моля диметиламина. Выделено 1,6 г (18,8%) амина с т. кип. 92—95°/680 мм и т. пл. йодметилата 151°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с йодметилатом 1-диметиламинобутена-2 [7], и 0,4 г (3,7%) 1-диметиламино-4-метоксибутина-2.

## Воднощелочное расщепление дичетвертичных солей пиперазина

Исходная дичетвертичная соль	Продукты расщепления	Выход в %	Т. кип. в °С, мм	Т. пл. 2,4-динитро- фенилгидри- дрозона	Т. пл. дикрата в °С
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3)\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ Br Br IIa	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CCHO}$	6,3 43,3	91—94/12	118—119 110—111	
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	80,6	154—155,5/680		156—157
$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ Cl Cl IIб	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CCHO}$	5,1 59,3	105—108/9	87—88 147,5—148	
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	74,4	84—86/45		159—160
$(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3)\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)$ Cl Cl IIв	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CHO}$	32,2 56	131—133/680 117—120/30	116—117	
	$\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\text{NCH}_3$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}$ $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$	32,6 54,6	54—57/52	151—153/40	275 117—118
$((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3)\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ Cl Cl III	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	17,8	128—130/680 32—33/680	110	
	$\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{matrix}\text{NCH}_3$ $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	68,8 18	58—61/72	120—122/82	275 155—156

Из неаминных продуктов выделено: 1 г (14,3%) 4-метоксибутен-3-ина-1 и 1 г (7,5%) 2-( $\beta$ -метоксиэтилиден)-3-метилпентен-4-оля, т. кип. 70—72/20 мм;  $d_4^{20}$  0,1057;  $n_D^{20}$  1,4720. Найдено %: С 70,00; Н 9,90.  $C_9H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 70,12; Н 9,08.

*Расщепление бромистого триметил-2-метоксиэтиламмония (III)*. Из 6,3 г (0,0318 моля) соли (III) получено 0,03 моля (94,3%) триметиламина. Пикрат плавится при 216° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Из неаминных продуктов выделено 3,2 г (45%) 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 145—146°, не давшего депрессии в смеси с динитрофенилгидразоном ацетальдегида. В газометре обнаружено 350 мл (0,011 моля, 34,6%) ацетилен (красный осадок с раствором Илосвая).

*Расщепление бромистого диметилэтил-2-метоксиэтиламмония (IV)*. Из 10,6 г (0,05 моля) соли (IV) получено 0,042 моля амина. В отогнанном эфире найдено 0,0197 моля (39,4%) диметилэтиламина. Пикрат, т. пл. 195°, не дает депрессии в смеси с известным образцом.

Выделено 2,3 г (44,6%) диметил-2-метоксиэтиламина [10], т. кип. 97—98°,  $n_D^{20}$  1,4000; пикролонат, т. пл. 150—151°.

Из неаминных продуктов выделено 1,7 г (15%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетальдегида.

В газометре обнаружено 948 мл (0,042 моля, 84%) газа (смесь этилена и ацетилен); с раствором Илосвая дает красный осадок.

*Расщепление бромистого триметил-(4-метоксибутен-2-ил)-аммония (V)*. Из 8,5 г (0,038 моля) соли (V) получено 0,03588 моля (95%) триметиламина. Из неаминных продуктов выделено 2,2 г (70%) 1-метоксибутадиена-1,3 [11] с т. кип. 85—87°/680 мм;  $d_4^{20}$  0,8339;  $n_D^{20}$  1,4650. Найдено %: С 71,60; Н 9,35.  $C_5H_8O$ . Вычислено %: С 71,42; Н 9,52.

Из 1-метоксибутадиена-1,3 получен 2,4-динитрофенилгидразон кротонового альдегида, т. пл. 190°; не дает депрессии в смеси с известным образцом.

*Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутен-2-ил)-(2-метоксиэтил)-аммония (VI)*. Из 6,7 г (0,03 моля) соли (VI) получено 0,0231 моля (77%) диметил-2-метоксиэтиламина. Из неаминных продуктов выделено 1,9 г (75%) 1-метоксибутадиена-1,3.

*Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутен-2-ил)-(бутен-2-ил)-аммония (VII)*. Из 19,6 г (0,089 моля) соли (VII) получено 0,081 моля амина. В отогнанном эфире найдено 0,0292 моля (32,8%) диметиламина. Выделено 2 г (22,7%) 1-диметиламинобутена-2 и 2,4 г (20,8%) 1-диметиламино-4-метоксибутена-2 с т. кип. 65—66°/30 мм и т. пл. пикрата 68—69°, не давшего депрессии в смеси с известным образцом. Из неаминных продуктов выделено 1,5 г (20,6%) 1-метоксибутадиена-1,3 и 5 г (36%) 2-( $\beta$ -метоксиэтил)-3-метилпентен-4 оля с т. кип. 84—85°/10 мм;  $d_4^{20}$  0,9184;  $n_D^{20}$  1,4420. Найдено %: С 68,60; Н 10,10.  $C_9H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 69,23; Н 10,25.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 87—88°.

ИК-спектр свидетельствует о наличии незамещенной винильной ( $3075 \text{ см}^{-1}$ ), карбонильной ( $1708, 1727 \text{ см}^{-1}$ ) и эфирной ( $1111, 1174 \text{ см}^{-1}$ ) групп.

Расщепление хлористого диметил-(4-метоксибутен-2-ил)-(5-метоксипентен-2-ил)-аммония (VIII). Из  $18,3 \text{ г}$  ( $0,069$  моля) соли (VIII) получено  $0,069$  моля амина. В отогнанном эфире найдено  $0,00735$  моля ( $10,6\%$ ) диметиламина. Выделено  $6,3 \text{ г}$  ( $70,6\%$ ) 1-диметиламино-4-метоксибутена-2.

Из неаминных продуктов выделено  $5 \text{ г}$  ( $73,4\%$ ) 5-метоксипентадиена-1,3 [1], т. кип.  $107-108^\circ/680 \text{ мм}$ ;  $d_4^{20} 0,8227$ ;  $n_D^{20} 1,4482$ ;  $0,6 \text{ г}$  ( $5\%$ ) 2,3-ди-( $\beta$ -метоксиэтил)-пентен-4-оля; т. кип.  $125-126^\circ/52 \text{ мм}$ ;  $d_4^{20} 0,9729$ ;  $n_D^{20} 1,4515$ . Найдено %: С  $66,36$ ; Н  $9,77$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Вычислено %: С  $66,00$ ; Н  $10,00$ .

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $70-72^\circ$ .

### В ы в о д ы

Показано отсутствие заметной разницы в легкости отщепления бутен-2-ильной и 4-метоксибутен-2-ильной групп при щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих эти группы.

Показано, что метоксильная группа, находящаяся в  $\beta$ -положении  $\beta, \gamma$ -непредельной группы четвертичной аммониевой соли, облегчает изомеризацию непредельной связи в  $\alpha, \beta$ -положение.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1964

Յ. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան և Ճ. Գ. Գեղեյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳՎԱՍՏՈՒՄ

XXX. Մեթօքսի տեղակալիչ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի  
հիմնային եեղքումը

Ա մ փ ո վ ու մ

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ չորրորդային ամոնիումային աղի բուտին-2-իլ խմբի  $\beta$ -դիրքում մեթօքսի տեղակալիչի առկայությունը դժվարացնում է այդ խմբի պոկումը հիմքի ջրային լուծույթի հետ փոխազդվելիս:

Նպաստակ ունենալով որոշել 4-մեթօքսիբուտին-2-իլ խմբի տեղը նախկինում մեր տված պոկման համեմատական դյուրինություն շարքում, մենք ջրահիմնային ճեղքման ենք ենթարկել I և II աղերը:

Նշված աղերի և հիմքի ջրային լուծույթի փոխազդման արդյունքում պոկման պրոդուկտների հետ մեկտեղ ստացվում են նաև վերախմբավորման-ճեղքման ունակցիալի արդյունք հանդիսացող պրոդուկտներ:

Վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող պրո-դուկտների ստացվել են նաև 4-մեթօքսիբուտին-2-իլ խումբ պարունակող չոր-րորդային ամոնիումային աղերի ճեղքման ժամանակ (VI—VIII աղերը): Այս-պիսի պրոդուկտների ստացումը հնարավորություն է տալիս հանգելու այն եղրակացություն, որ չորրորդային ամոնիումային աղի ֆլ-չհագեցած խմբի ֆ-դիրքում գտնվող մեթօքսի տեղակալիչը հեշտացնում է չհագեցած կապի 2,3-դիրքի իզոմերանալը:

Ցույց է արված նաև, որ 3-մեթօքսիէթիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի (III և IV) հիմնային ճեղքման արդյունքում ստացվում է ացետիլեն, որը, ըստ երևույթին, արդյունք է ունակցիայի միջանկյալ պրո-դուկտ հանդիսացող վինիլային խումբ պարունակող չորրորդային աղի հե-տագա ճեղքման:

VII աղի ջրահիմնային ճեղքումը ցույց է տվել, որ բուտին-2-իլ և 4-մեթօքսիբուտեն-2-իլ խմբերն իրենց պոկման դուրրինությունը առանձնա-պես չեն տարրերվում միմյանցից:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, ЖОХ 33, 2181 (1963).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Г. Туманян, ДАН АрмССР 36, 95 (1963).
3. А. Т. Babajan, M. H. Indjikian, Tetrahedron 20, 1371 (1964).
4. А. Т. Бабаян, Л. Х. Гамбурян, Э. О. Чухаджян, Э. С. Ананян, ДАН АрмССР, 38, 209 (1962).
5. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 9, 25 (1956).
6. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ
7. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, ЖОХ 29, 386 (1959).
8. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Р. С. Гюли-Кевхян, ЖОХ 28, 1259 (1958).
9. J. P. Cuermont, Bull. soc. chim. France 1953, 386.
10. Clarke, J. Chem. Soc. 1912, 101, 1808.
11. W. Flaig, Lieb. Ann. 568, 1 (1950).