

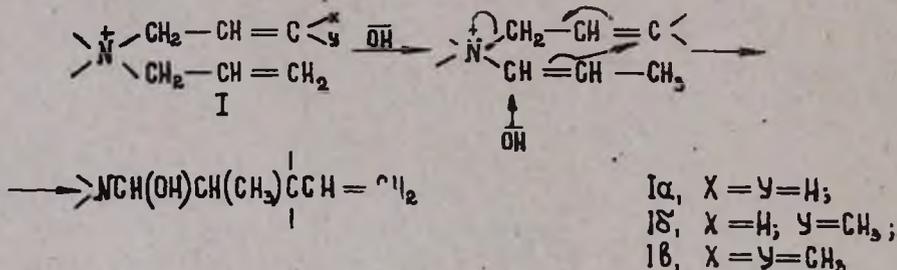
УДК 542.921 + 547.333.4

М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова и А. Т. Бабалян

Исследования в области аминов и  
 аммониевых соединений

XXXII. Воднощелочное расщепление аммониевых солей, содержащих  
 более одной аллильного типа группы

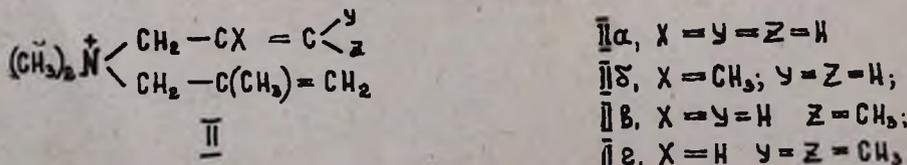
Было показано [1], что четвертичные аммониевые соли, содержащие две аллильного типа группы, одна из которых не имеет алкильного заместителя в  $\gamma$ -положении к азоту, под действием водной щелочи отщепляют вторичный амин с образованием карбонильного соединения за счет обеих непредельных групп. Реакция протекает согласно схеме:



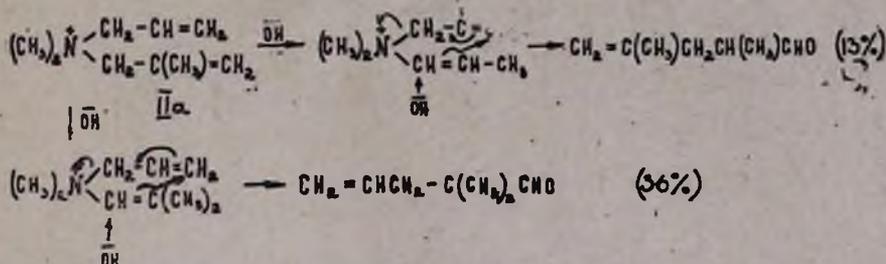
Сначала аллильная группа, не имеющая  $\gamma$ -заместителя, изомеризуется в пропенильную и далее в результате  $\alpha$ -нуклеофильной атаки гидроксильным ионом происходит реакция перегруппировки-расщепления [1].

Наилучшие выходы были получены в случае соли Ia. При расщеплении солей Ib и Ib реакция сопровождается параллельно протекающей реакцией гофманского расщепления (с образованием бутадиена и изопрена соответственно), что сильно понижает выход продукта реакции перегруппировки-расщепления.

С целью выяснения влияния алкильного заместителя в  $\beta$ -положении аллильной группы, нами был синтезирован ряд четвертичных аммониевых солей II, содержащих метилаллильную группу, и была изучена реакция их воднощелочного расщепления. Полученные данные приведены в таблице 1.



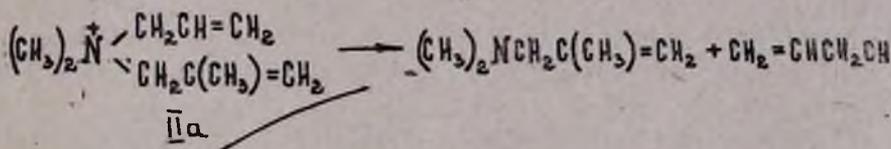
Результаты воднощелочного расщепления соли IIa, содержащей аллильную и метиллильную группы, дают нам возможность судить о сравнительной склонности этих групп к изомеризации.



В случае солей IIв и IIг параллельно протекает и реакция гофмановского расщепления с образованием бутадиена и изопрена соответственно и выход альдегидов не превышает 23%.

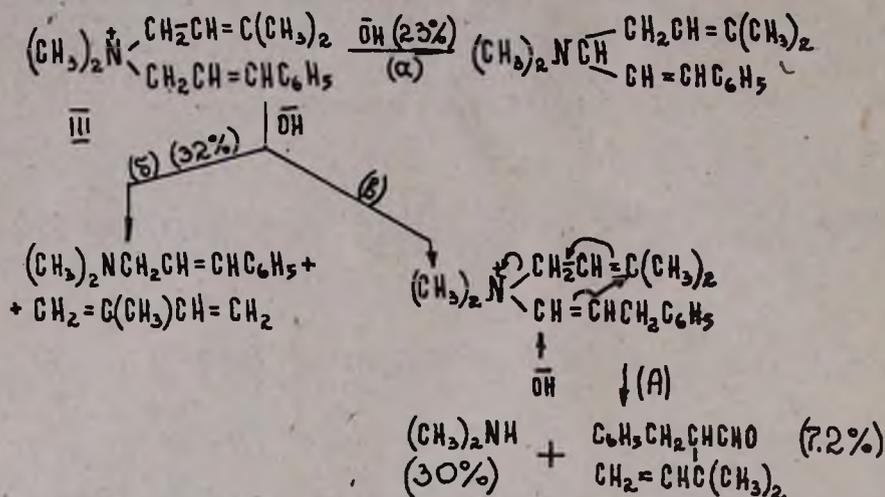
На основании полученных данных можно сделать вывод, что в отличие от метильной группы, находящейся в  $\gamma$ -положении аллильной и препятствующей ее изомеризации в  $\alpha,\beta$ -непредельную группу [1], метильная группа в  $\beta$ -положении аллильной облегчает ее изомеризацию в изобутенильную. В согласии с этим выводом находится и тот факт, что наилучший выход альдегида (97%) был получен в случае соли IIб, содержащей две метиллильные группы.

В продуктах реакции расщепления соли IIa кроме указанных в схеме двух альдегидов и диметиламина найдены также и аллиловый спирт и диметилметаллиламин, образовавшиеся в результате параллельно протекающей реакции нуклеофильного замещения:



Нуклеофильное замещение за счет метиллильной группы не имеет места.

Влияние арильного заместителя в  $\gamma$ -положении аллильной группы было изучено на примере соли III, содержащей циннамилльную группу. Реакция протекает в трех направлениях:



Таким образом, воднощелочное расщепление названной соли приводит к продукту стивенсовской перегруппировки (направление а), к продуктам гофмановского расщепления (направление б) и, наконец, к продуктам реакции перегруппировки-расщепления через промежуточную стадию образования аммониевого комплекса А, содержащего  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -непредельные группы (направление в). Однако, соответствующий альдегид в чистом виде удалось выделить в небольшом количестве. При перегонке даже в вакууме большая часть осмолилась. Таким образом,  $\gamma$ -арильный заместитель, в противоположность  $\gamma$ -алкильному заместителю, не препятствует реакции изомеризации кратной связи в  $\alpha,\beta$ -положение.

Как видно из таблицы, в результате взаимодействия хлористого диметил-(циклопентен-2-ил)-(3-метилбутен-2-ил)-аммония (IV) с водной щелочью получают лишь изопрен и диметилциклопентен-2-иламин. Циклопентен-2-ильная группа, следовательно, в этих условиях не изомеризуется, т. е. ведет себя аналогично алифатическим группам аллильного типа, имеющим алкильный заместитель в  $\gamma$ -положении.

Результаты взаимодействия с водной щелочью четвертичных аммониевых солей, содержащих две группы аллильного типа, навели на мысль о необходимости пересмотра литературных данных относительно реакции расщепления гидроокиси тетрааллиламмония. Согласно Каурсу и Гофману [2], при расщеплении гидроокиси тетрааллиламмония образуется триаллиламин. На основании результатов наших исследований следовало ожидать образования также и альдегида и диаллиламина. И действительно, щелочное расщепление бромистого тетрааллиламмония привело к образованию наряду с триаллиламином также и 2-метилпентен-4-оля и диаллиламина.

Ранее было установлено, что замена метильных групп у азота на этильные приводит к заметному повышению выходов продуктов реакции перегруппировки-расщепления [1]. В таблице 2 приведены

результаты расщепления аммониевых солей, имеющих одни и те же группы аллильного типа, но отличающиеся остальными группами у азота. Как видно из этих данных, замена диметиламиногруппы на пирролидиновую или пиперидиновую также оказывает благоприятное влияние на протекание реакции перегруппировки—расщепления, в то время как замена метильной группы на фенильную, как и следовало ожидать, приводит к повышению доли реакции нуклеофильного замещения. тем самым уменьшая долю реакции перегруппировки-расщепления (таблица 2, пример 5).

### Экспериментальная часть

*Общее описание реакции расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих более одной аллильного типа группы.* Смесь испытуемой соли с двукратным молярным количеством 25%-ного водного раствора едкого натра в присутствии полиэтиленгликоля нагревалась на песочной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из отгона и остатка реакционной колбы извлекался неаминный продукт реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины.

В случае солей, отщепляющих наряду с легкокипящим третичным амином диметиламин, к отогнанному эфиру прибавлялся акрилонитрил, и смесь оставлялась на несколько дней. Количество диметил-амина определялось по количеству образовавшегося диметил- $\beta$ -цианэтиламина. Полученные данные приведены в таблицах. Ниже приводятся лишь результаты расщепления тех солей, из которых образуются новые соединения.

*Щелочное расщепление бромистого диметилметаллилаллил-аммония (IIa).* Из 44 г (0,2 моля) соли IIa получено 0,178 моля амина. Из этого количества после стояния с акрилонитрилом выделено 12 г (61,2%) амина с т. кип. 165—168°/680 мм; пикрат т. пл. 155°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил- $\beta$ -цианэтиламина, и 0,0534 моля (26,7%) амина, пикрат т. пл. 107°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилметаллиламина.

Получено 8 г (35,7%) 2,2-диметилпентен-4-аля с т. кип. 120—125°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,4192, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 118° [3] и 2,92 г (13%) 2,4-диметилпентен-4-аля с т. кип. 135—137°/680 мм;  $d_4^{20}$  0,8300,  $n_D^{20}$  1,4300.  $M_{RD}$  найдено 38,8; вычислено 38,08. Найдено %: С 74,96; Н 10,83.  $C_7H_{12}O$ . Вычислено %: С 75,00; Н 10,75.

Данные ИК спектра свидетельствуют о наличии незамещенной винильной группы, не сопряженной с карбонильной, и о наличии ме-

тильного заместителя у углерода винильной группы (интенсивное поглощение в области 3065, 1720 и 1654  $\text{см}^{-1}$ ).

*2,4-Динитрофенилгидразон*, т. пл. 82°.

Из отогнавшегося эфира получен фенилуретан аллилового спирта с т. пл. 68°.

*Щелочное расщепление хлористого диметилметаллил- $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллиламмония (IIa)*. Из 27,5 г (0,135 моля) соли IIг получено 0,11 моля амина. Из этого количества после взаимодействия с акрилонитрилом выделено 3,4 г (25,7%) амина с т. кип. 165—168°/680 мм, пикрат т. пл. 155°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил- $\beta$ -цианэтиламина, и 0,08002 моля (59,3%) амина, пикрат, т. пл. 107°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилметаллиламина.

Получено 6,1 г (66,3%) изопрена с т. кип. 29—30°/680 мм и 4 г (21,2%) 2,2,3,3-тетраметилпентен-4-аля с т. кип. 100—102°/15 мм; температуру плавления определить не удалось. Найдено %: С 77,00; Н 12,00.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ . Вычислено %: С 77,14; Н 11,13.

Данные ИК спектра свидетельствуют о наличии незамещенной винильной группы, не сопряженной с карбонильной (интенсивное поглощение в области 3075 и 1708  $\text{см}^{-1}$ ).

*2,4-Динитрофенилгидразон*, т. пл. 131°.

*Щелочное расщепление хлористого диметилциннамил- $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллиламмония (III)*. Из 33,4 г (0,125 моля) соли III получено 0,1105 моля амина. Из этого количества после взаимодействия с акрилонитрилом выделено 3,6 г (30%) амина с т. кип. 165—168°/680 мм; пикрат, т. пл. 155°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметил- $\beta$ -цианэтиламина, 7,6 г (37,7%) диметилциннамиламина с т. кип. 95—100°/9 мм, пикрат, т. пл. 110°, и 7,3 г (25,1%) амина -- продукта перегруппировки Стивенса с т. кип. 145—147°/15 мм;  $d_4^{20}$  0,9573;  $n_D^{20}$  1,5380. Найдено %: С 84,28; Н 10,46; N 6,44.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$ . Вычислено %: С 83,84; Н 10,00; N 6,11.

*Пикрат*, т. пл. 116—117°.

Получено 2,1 г (24,7%) изопрена с т. кип. 29—30°/680 мм и 2 г (7,9%) 2-бензил-3,3-диметилпентен-4-аля с т. кип. 110—113°/3 мм,  $d_4^{20}$  1,0525,  $n_D^{20}$  1,5590.  $M_{RD}$  найдено 61,95; вычислено 62,11. Найдено %: С 83,16; Н 8,99.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ . Вычислено %: С 83,16; Н 8,91,

Данные ИК спектра свидетельствуют о наличии карбонильной группы (поглощение в области 2718  $\text{см}^{-1}$ ), незамещенной винильной группы, не сопряженной с карбонильной, (поглощение в области 917 и 1721  $\text{см}^{-1}$ ) и бензольного кольца (поглощение в области 1494  $\text{см}^{-1}$ ).

*2,4-Динитрофенилгидразон*, т. пл. 156°.

Из перегонной колбы выделено 6,5 г смолы. Найдено %: С 86,91; Н 7,76. ОН-группа не обнаружена.

Результаты щелочного расщепления четвертичных солей аммония, содержащих более одной аллильного типа группы

1	Исходные соли 2	% ионного галоида в исходной соли		Продукты реакции (выход в %) 5	Темп. плавления в °C	
		найдено 3	вычислено 4		2,4-динитро- фенилгидра- зона 6	пикрата 7
1	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{cases} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIa)} \end{array}$	36,36	36,00	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (27) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (61) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (36) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (13) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	118 [3] 82 68**	107 155*
2	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIб)} \end{array}$	17,39	18,73	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (94) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (97)	131 [4]	155*
3	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIв)} \end{array}$	18,59	18,73	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (71) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (19) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ (71) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (23)	118*** 127 [5]	106 155*
4	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIr)} \end{array}$	17,37	17,44	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (59) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (26) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (66) $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (21)	131	107 155*



## Влияние природы заместителей у азота на выход продукта перегруппировки-расщепления

1	Исходные соли	% ионного галоида в исходной соли		Продукты реакции (выход в %)	Темп. плавления в °С	
		найдено	вычислено		2,4-динитро- фенилгидра- зона	пикрата
2	3	4	5	6	7	
1	$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	34,03	33,93	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (27) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (51) $\text{OHCCCH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (26) $\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)CH} = \text{CH}_2$ (50)	113—114 [1]	
2	$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	30,59	30,53	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (56) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (30) $\text{OHCCCH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (58) $\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)CH} = \text{CH}_2$ (30)	113—114	
3	$\begin{array}{l} \text{Cyclopentane ring} \\ \text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	30,91	30,76	$(\text{CH}_2)_4\text{NH}$ (45) $\text{OHCCCH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (42)	113—114	111
4	$\begin{array}{l} \text{Cyclohexane ring} \\ \text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{C(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	28,73	29,19	$(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (32) $(\text{CH}_2)_5\text{NH}$ (50) $\text{OHCCCH(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (46)	113—114	138—139 151

1	2	3	4	5	6	7
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \\ \diagdown \\ \text{Br}^- \end{array}$	30,3	29,8	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (53) \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \quad (21) \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \text{OHCC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (6) \end{array}$	68* 98	82 123
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \\ \diagup \\ (\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2 \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \\ \diagdown \\ \text{Br}^- \end{array}$	30,91	31,00	$\begin{array}{l} (\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{NH} \quad (42) \\ (\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{N} \quad (45) \\ \text{OHCC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (37) \end{array}$	98	130** 152**

\* Температура плавления фенилуретана аллилового спирта; \*\* Температура плавления хлористоводородной соли.

## Выводы

Установлено, что метильная группа, находящаяся в  $\beta$ -положении, как и фенильная группа в  $\gamma$ -положении алильной группы, в отличие от метильной группы, находящейся в  $\gamma$ -положении, не только не препятствуют, но и способствуют реакции изомеризации кратной связи в  $\alpha, \beta$ -положение к азоту.

Показано, что циклопентен-2-ильная группа в условиях водно-щелочного расщепления подобно  $\gamma$ -алкилаллильной группе не изомеризуется.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1964

Մ. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ, Ռ. Հ. ՍՆՎԱԳՈՎԱ և Ս. Թ. ԲՈՐԱՅԱՆ

## ՇԵՍԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXII. Մեկից ավելի ալիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումային՝ աղերի ճեղքումը

### Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջներում ցույց էր տրված, որ երկու ալիլային խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերը ջրային լուծույթի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման, առաջացնելով համապատասխան երկրորդային ամին և վերախմբավորման ճեղքման պրոդուկտ հանդիսացող ալդեհիդ: Այդ խոստով է այն մասին, որ ալիլային խմբերից մեկը իզոմերանում է իզոպրոպենիլային խմբի, առաջացնելով միջանկյալ ալիլվինիլային խմբեր պարունակող չորրորդային աղ: Ցույց էր տրված նաև, որ երկու  $\gamma$ -ալիլ-տեղակալված տիպի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերը չեն ենթարկվում վերախմբավորման-ճեղքման. այդ խոստով է այն մասին, որ  $\gamma$ -ալիլ տեղակալիչ պարունակող ալիլային տիպի խմբերն նշված պայմաններում չեն իզոմերանում:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել  $\beta$ -ալիլ և  $\gamma$ -ալիլ տեղակալիչներ ունեցող ալիլային տիպի խմբերի վարքը ճեղքման ուսուցիչի ժամանակ: Այս նպատակով մենք սինթեզել ենք մի շարք աղեր (II և III): Ճեղքման պրոդուկտների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ ալիլային տիպի խմբում  $\beta$ -մեթիլ և  $\gamma$ -ալիլ տեղակալիչը ոչ միայն չի արգելակում, այլև նպաստում է կրկնակի կապի իզոմերացման դեպի ազոտի  $\alpha, \beta$ -դիրքը: Ցույց է տրվել նաև, որ ցիկլոպենտեն-2-իլ խումբը ջրահիմնային ճեղքման պայմաններում իզոմերացման չի ենթարկվում, այսինքն իրեն պահում է ինչպես  $\gamma$ -ալիլ տեղակալված ալիլ խումբ:

Կահուրսը և Հոֆմանը տետրաալիլամոնիում բրոմիդի հիմնային ճեղքմամբ ստացել են տրիալիլամին համարյա քանակական ելքով: Ելնելով

նախկին աշխատանքից [1] և այս աշխատանքի արդյունքներից, թվում էր որ այդ աղի հիմնային ճեղքման ժամանակ բացի տրիալիլամինից պետք է առաջանար դիալիլամին և վերախմբավորման-ճեղքման պրոդուկտ հանդիսացող ալդեհիդ: Եվ իսկապես, այդ աղի ճեղքման արդյունքում մենք ստացանք սպասվող պրոդուկտները:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН Армянской ССР, 36, 2, 95 (1963).
2. Cahours, A. W. Hofman, Lieb. Ann., 102, 305 (1857).
3. K. C. Brannock, J. Am. Chem. Soc. 81, 3379 (1959).
4. G. Oplitz, H. Mildenberger, Lieb. Ann. 649, 26 (1961).
5. C. Brannock, D. Burplitt, J. Org. Chem. 26, 3576 (1961).