

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

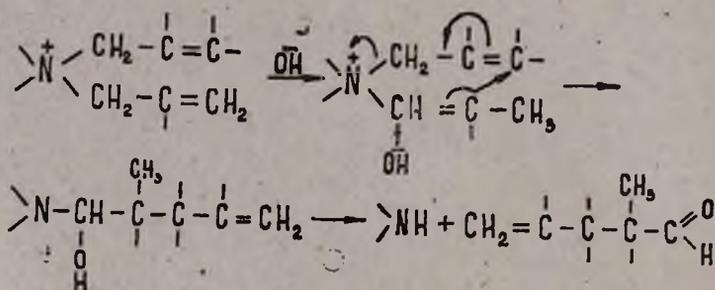
УДК 542.952.1+547.333.4

М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян и А. Т. Бабаян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXXIII. Изамеризация алкин-2-ильной группы аммониевого комплекса в 1,2-алленовую

Было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие две группы аллильного типа, одна из которых не содержит алкильного заместителя в γ -положении к азоту, под действием водной щелочи отщепляют вторичный амин с образованием карбонильного соединения за счет групп аллильного типа [1] согласно схеме:



Можно было ожидать аналогичной картины и в случае аммониевых солей, содержащих наряду с группой аллильного типа также и группу с β, γ -тройной связью по схеме:

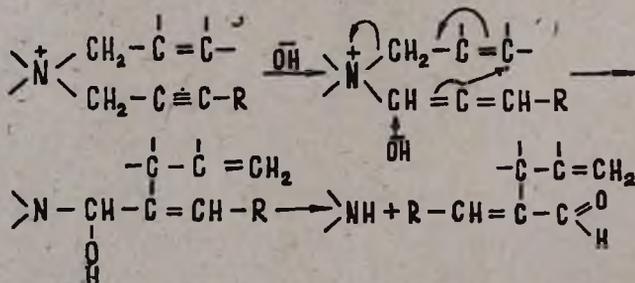


Таблица 1

Результаты щелочного расщепления солей, содержащих группу с β, γ -тройной связью наряду с группой аллильного типа

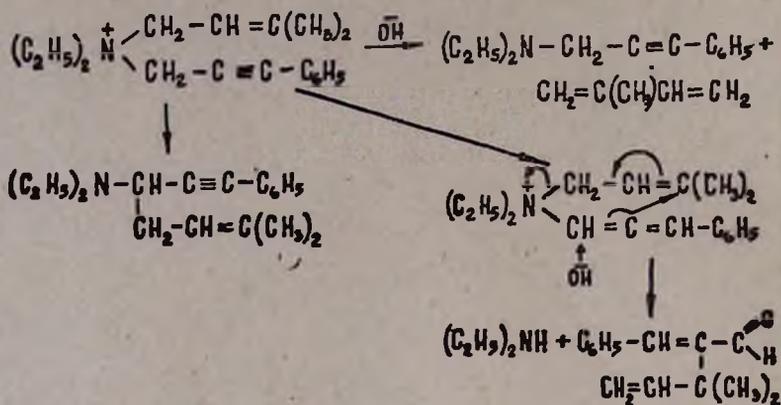
| Исходные соли | % ионного галоида в соли (% N) | | Продукты реакции (выход в %) | Т. пл. твердых производных в °С | | |
|---|--------------------------------|-----------|--|---------------------------------|--------------|--------------------------|
| | найдено | вычислено | | пикрат | хлоргидрат | 2,4-динитрофенилгидразон |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIa)} \end{array} $ | 32,30 | 32,52 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (8) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (78) CHCH_3 $\text{OHCCCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (5) | | 217 190* | 155 |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIr)} \end{array} $ | 15,56 | 15,47 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (6) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (67) CHCH_3 $\text{OHCCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (5) | 101 | 217 | 117 |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIIa)} \end{array} $ | 34,80 | 34,48 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (34) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (24) CH_2 $\text{OHCCCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (6) | | 217* 190* | 132 |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIIb)} \end{array} $ | 32,34 | 32,52 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (52) CH_2 $\text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$ (25) | | 217 | 142 |

| 1 | 2 | 3 |
|---|--------|--------|
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIIв)} \end{array} $ | (5,48) | (5,69) |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIIг)} \end{array} $ | (5,50) | (5,38) |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIIд)} \end{array} $ | 12,87 | 12,17 |

* Т. пл. бромгидрата.

** Т. пл. пикрлоната.

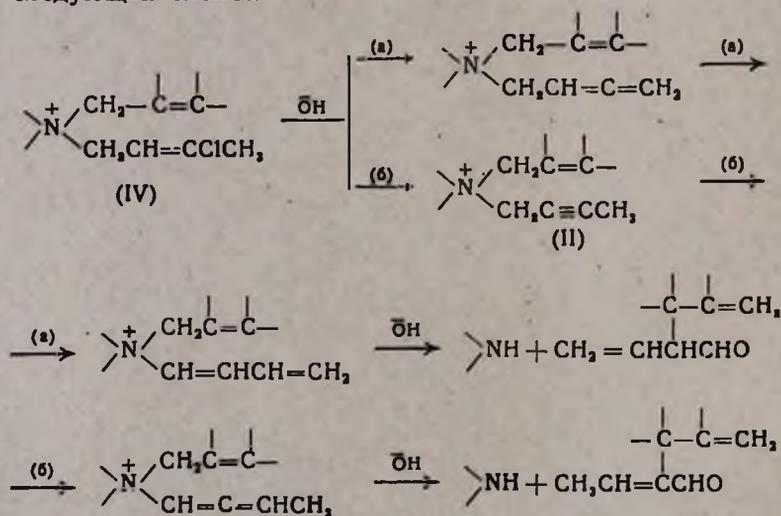
| 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|-------|-----|---------|
| $(C_2H_5)_2NH$ (44) | | 217 | |
| $\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ OHCCCH_2C(CH_3)=CH_2 \end{array}$ (20) | | | 142 |
| $(C_2H_5)_2NH$ (49) | | 217 | |
| $(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$ (7) | 101 | | |
| $\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ OHCCC(CH_3)_2CH=CH_2 \end{array}$ (14) | | | 138 |
| $(C_2H_5)_2NH$ (8) | | 217 | |
| $\begin{array}{c} (C_2H_5)_2NCH_2C \equiv CC_6H_5 \\ \\ CH_2CH=C(CH_3)_2 \end{array}$ (40) | | 121 | |
| $(C_2H_5)_2NCHC \equiv CC_6H_5$ (16) | 229** | | |
| $\begin{array}{c} CHC_6H_5 \\ \\ OHCCC(CH_3)_2CH_2CH_2 \end{array}$ (6) | | | 129-130 |



Были изучены также соли IV, в которых вместо группы с ацетиленовой связью имеется 3-хлорбутен-2-ильная группа.

Ранее было показано, что аммониевые соли, содержащие 3-хлорбутен-2-ильную группу, при взаимодействии с водной щелочью отщепляют наряду с хлоропреном также и винилацетилен — т. е. продукт дегидрохлорирования-расщепления [2].

Результаты взаимодействия солей IV с водной щелочью приведены в таблице 2. Как видно из этих данных, в качестве безазотистого продукта реакции перегруппировки-расщепления образуются два изомерных альдегида. Образование последних может быть выражено следующей схемой:



Таким образом, можно считать, что получены экспериментальные данные, свидетельствующие о реакции дегидрохлорирования 3-хлорбутен-2-ильной группы, хотя бы отчасти, и за счет протонизации водородных атомов δ -положения.

Из четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу, не удалось подвергнуть реакции перегруппировки-

Таблица 2

Результаты щелочного расщепления солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу наряду с группой аллильного типа

| Исходные соли | % ионного галонида в соли (% N) | | Продукты реакции (выход в %) | Т. пл. твердых производных в °С | | |
|---|---------------------------------|-----------|---|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| | найдено | вычислено | | пикрат | хлоргидрат | 2,4-динитрофенилгидразон |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IVa)} \end{array} $ | 27,93 | 28,32 | $ \begin{array}{ll} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} & (16) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 & (75) \\ \text{CHCH}_3 & \\ \parallel & \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 & (14) \\ \text{CH} = \text{CH}_2 & \\ & \\ \text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 & (15) \end{array} $ | | 217 190* | 155 190** |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IVб)} \end{array} $ | (5,55) | (5,55) | $ \begin{array}{ll} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} & (15) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3 & (74) \\ \text{CHCH}_3 & \\ \parallel & \\ \text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 & (4) \\ \text{CH} = \text{CH}_2 & \\ & \\ \text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 & (6) \end{array} $ | 82—83 | 217 | 140—142 172 |

| 1 | 2 | 3 |
|--|-------|-------|
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IVB)} \end{array} $ | 13,63 | 14,08 |
| $ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IVr)} \end{array} $ | 15,61 | 15,40 |
| $ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IVд)} \end{array} $ | 13,15 | 13,35 |

Т. пл. бромгидрата.

** Т. пл. семикарбазона.

| 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|-----|-----|---------|
| $(C_2H_5)_2NH$ (17) | | 217 | |
| $C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3) = CH_2$ (70) | 109 | | |
| CHCH ₃ | | | |
| OHCCCH ₂ C(CH ₃) = CH ₂ (5) | | | 92 |
| CH = CH ₂ | | | |
| OHCCHCH ₂ C(CH ₃) = CH ₂ (8) | | | 135—137 |
| $(CH_3)_2NH$ (10) | 157 | | |
| $(CH_3)_2NCH_2C(CH_3) = CH_2$ (75) | 106 | | |
| CHCH ₃ | | | |
| OHCCCH ₂ C(CH ₃) = CH ₂ (7) | | | 92 |
| $(C_2H_5)_2NH$ (16) | | 217 | |
| $(C_2H_5)_2NCH_2CH = C(CH_3)_2$ (74) | 101 | | |
| CHCH ₃ | | | |
| OHCCC(CH ₃) ₂ CH = CH ₂ (10) | | | 113 |
| CH = CH ₂ | | | |
| OHCCHC(CH ₃) ₂ CH = CH ₂ (3) | | | 147 |

-расщепления хлористый N-(3-хлорбутен-2-ил)-N-(3-метилбутен-2-ил)-пиперидиний и -пирролидиний. В обоих случаях были получены лишь продукты гофмановского отщепления.

Экспериментальная часть

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с двукратным в случае солей, содержащих пропаргильную и бутин-2-ильную группы, и трехкратным в случае солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу, количеством 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане. Расщепление проводилось в основном при 100—115°.

Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя извлекались неаминные продукты реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. Полученные данные приведены в таблицах. Ниже приводится описание реакций расщепления тех солей, из которых образуются новые соединения.

Расщепление бромистого диэтилбутин-2-иламмония (IIa). Из 43,4 г (0,176 моля) соли IIa получено 0,1584 моля амина. Из этого количества выделены 1 г (7,8%) диэтиламина с т. кип. 55—60°/680 мм и т. пл. хлоргидрата 217°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 15,5 г (77,9%) диэтилаллиламина с т. кип. 103—105°/680 мм и т. пл. бромистоводородной соли 190°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получен 1 г (5,2%) 2-этилиденпентен-4-аля; т. кип. 72°/45 мм и 152°/680 мм, d_4^{20} 0,8858, n_D^{20} 1,4625; M_{RD} 34,17; вычислено 33,61. Найдено %: С 76,00, Н 9,00. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: С 76,36, Н 9,09. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 155° (из спирта).

По данным ИК-спектроскопии соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1652 и 3075 cm^{-1}), и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2585, 2751 и 1693 cm^{-1}).

Расщепление хлористого диэтилбутин-2-ил-(3-метилбутен-2-ил)аммония (IIг). Из 56,2 г (0,245 моля) соли IIг получено 0,184 моля амина. Из этого количества выделены 1 г (5,6%) диэтиламина и 23 г (66,6%) диэтил-3-метилбутен-2-иламина с т. кип. 155—157°/680 мм и т. пл. пикрата 101°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получено 1,6 г (4,7%) 2-этилиден-3,3-диметилпентен-4-аля; т. кип. 72°/40 мм, d_4^{20} 0,8791, n_D^{20} 1,4429; M_{RD} 42,60; вычислено 42,85. Най-

дено %: С 77,46, Н 10,05. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26, Н 10,14. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 117° (из спирта). Озонированием и разложением продукта озонлиза перекисью водорода получены муравьиная (каломельная проба) и уксусная (проба на образование индиго [3]) кислоты.

Соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1640 и 3084 cm^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2733 и 1688 cm^{-1}).

Расщепление бромистого диэтилпропаргилаллиламмония (IIIa). Из 17,4 г (0,075 моля) соли IIIa получено 0,0715 моля амина. Из этого количества выделено 0,0255 моля (34%) диэтиламина и 2 г (23,6%) диэтилаллиламина.

Получено 0,4 г (5,5%) 2-метилпентен-4-аля; т. кип. 50—60°/50 мм, d_4^{20} 0,8625, n_D^{20} 1,4471, MR_D 29,74; вычислено 28,99. Найдено %: С 75,46; Н 9,09. $C_8H_{10}O$. Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 132° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы (интенсивное поглощение в областях 1649 и 3079 cm^{-1}) и карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в области 1692 cm^{-1}).

Из остатка в реакционной колбе выделено 4 г смолы. Найдено %: С 65,06; Н 7,91; N 3,85.

Расщепление бромистого диэтилпропаргилкротиламмония (IIIб). Из 15,2 г (0,062 моля) соли IIIб получено 0,0569 моля амина. Из этого количества выделено 0,032 моля (51,6%) диэтиламина.

Получено 1,7 г (24,9%) 2-метилпентен-3-метилпентен-4-аля; т. кип. 48°/50 мм, d_4^{20} 0,8726, n_D^{20} 1,4492, MR_D 33,82; вычислено 33,61. Найдено %: С 75,70; Н 9,40. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 142° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы (интенсивное поглощение в областях 1644 и 3079 cm^{-1}).

Из остатка в реакционной колбе выделено 2,4 г смолы. Найдено %: С 75,85; Н 9,27.

Расщепление бромистого диэтилпропаргилметаллиламмония (IIIв). Из 13,75 г (0,055 моля) соли IIIв получено 0,0394 моля амина. Из этого количества выделено 0,024 моля (43,6%) диэтиламина.

Получено 1,2 г (19,8%) 2-метилпентен-4-метилпентен-4-аля; т. кип. 62—63°/55 мм, d_4^{20} 0,8772, n_D^{20} 1,4557, MR_D 34,00; вычислено 33,61. Найдено %: С 75,60; Н 9,06. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 142° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы (интенсивное поглощение в областях 1639 и 3079 cm^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2695 и 1699 cm^{-1}).

Из остатка в реакционной колбе выделено 3,8 г смолы.

Расщепление бромистого диэтилпропаргил(3-метилбутен-2-ил)аммония (IIIг). Из 21,9 г (0,084 моля) соли IIIг получено 0,061 моля амина. Из этого количества выделено 0,041 моля (48,8%) диэтиламина и 0,8 г (6,7%) диэтил-3-метилбутен-2-иламина.

Получено 4,6 г (44,2%) 2-метилен-3,3-диметилпентен-4-оля; т. кип. 61—62°/50 мм, d_4^{20} 0,8760, n_D^{20} 1,4520, M_{RD} 38,09; вычислено 38,22. Найдено %: С 77,40; Н 9,95. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 138° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы (интенсивное поглощение в областях 1644 и 3084 cm^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2701 и 1698 cm^{-1}).

Расщепление хлористого диэтил(3-фенилпропаргил)(3-метилбутен-2-ил)аммония. Из 34,7 г (0,119 моля) соли IIIд получено 0,1008 моля амина. Из этого количества выделено 0,01 моля (8,4%) диэтиламина, 9 г (40,5%) диэтил-3-фенилпропин-2-иламина с т. кип. 110—113°/10 мм и т. пл. хлористоводородной соли 121°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [4], и 4,8 г (15,8%) амина — продукта перегруппировки Стивенса; т. кип. 152—156°/7 мм, d_4^{20} 0,9613, n_D^{20} 1,5497, M_{RD} 84,46; вычислено 83,21. Найдено %: С 85,12; Н 9,96; N 5,74. $C_{16}H_{23}N$. Вычислено %: С 84,70; Н 9,80; N 5,49. Т. пл. пикролоната 229°.

После перегонки аминных продуктов реакции в перегонной колбе осталось 5 г смолы. Найдено %: С 83,22; Н 8,66; N 3,54.

Из неаминных продуктов реакции получено 2,3 г (28,4%) изопрена с т. кип. 30—31°/680 мм, n_D^{20} 1,4170 и 1,5 г (6,4%) 2-бензилиден-3,3-диметилпентен-4-оля; т. кип. 135—137°/15 мм, d_4^{20} 1,0271, n_D^{20} 1,5449, M_{RD} найдено 61,60; вычислено 62,34. Найдено %: С 84,60; Н 8,29. $C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: С 84,00; Н 8,00. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 129—130° (из спирта).

Соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1642 и 3070 cm^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2725 и 1688 cm^{-1}).

Расщепление хлористого диэтил(3-хлорбутен-2-ил)критил-аммония (IVб). Из 78,1 г (0,31 моля) соли IVб получено 0,2967 моля амина. Из этого количества выделено 3,4 г (15,2%) диэтиламина и 29,5 г (74,9%) диэтилкритиламина с т. кип. 135—136°/680 мм и т. пл. пикрата 82—83°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получено 1,7 г (4,4%) 2-этилиден-3-метилпентен-4-оля; т. кип. 59—62°/67 мм, d_4^{20} 0,8800, n_D^{20} 1,4685, M_{RD} 38,57; вычислено 38,23. Найдено %: С 77,43; Н 9,78. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 140—142° (из спирта).

Соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1648 и 3067 см^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2701 и 1686 см^{-1}).

Получено также 2,4 г (6,2%) 2-винил-3-метилпентен-4-оля с т. кип. 70—72°/25 мм и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 172°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [5].

Расщепление хлористого диэтил(3-хлорбутен-2-ил)металл-аммония (IVв). Из 52,9 г (0,21 моля) соли IVв получено 0,1908 моля амина. Из этого количества выделено 2,7 г (17,1%) диэтиламина и 18,9 г (70,9%) диэтилметалл-амин; т. кип. 124—126°/680 мм, d_4^{20} 0,8077, n_D^{20} 1,4402, M_{RD} 41,44; вычислено 42,61. Найдено %: С 75,00; Н 13,30; N 11,07. $C_8H_{17}N$. Вычислено %: С 75,58; Н 13,38; N 11,02. Т. пл. пикрата 109° (из спирта).

Получено 1,3 г (5%) 2-этилиден-4-метилпентен-4-оля; т. кип. 57—59°/67 мм, d_4^{20} 0,8873, n_D^{20} 1,4668; M_{RD} 38,80; вычислено 38,22. Найдено %: С 77,63; Н 9,38. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 92° (из спирта).

Соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1648 и 3071 см^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2708 и 1689 см^{-1}).

Получено также 2 г (7,7%) 2-винил-4-метилпентен-4-оля; т. кип. 69—72°/25 мм, d_4^{20} 0,8883, n_D^{20} 1,4719, M_{RD} 38,45; вычислено 38,22. Найдено %: С 77,49; Н 9,70. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 135—137° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы, не сопряженные с карбонильной группой (поглощение в областях 1647 и 3084 см^{-1}) и альдегидную карбонильную группу (поглощение в областях 2729 и 1732 см^{-1}).

Выводы

Диэтиламониевые соли, содержащие как группу алильного типа, так и группу с β,γ -тройной связью, под действием водной щелочи образуют наряду с продуктами гофмановского отщепления также продукты перегруппировки-расщепления. Этот факт свидетельствует об изомеризации алкин-2-ильной группы аммониевого комплекса в 1,2-алленовую под действием водной щелочи.

Получены данные, свидетельствующие о протекании реакции дегидрохлорирования в 3-хлорбутен-2-ильной группе и за счет протонизации водородных атомов δ -положения.

Մ. Հ. 1-66իկյան, Ռ. Հ. Սյվազովա, Մ. Ժ. Հովակիմյան և Ս. Թ. Բաբայան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIII. Ամոնիումային կոմպլեքսի ալկիլ-2-իլային խմբի իզոմերացումը 1.2-ալլեկային

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ չորրորդային ամոնիումային աղերը, որոնք պարունակում են ալլիլային տիպի երկու խմբեր, որոնցից մեկը γ -դիրքում չունի ալկիլ տեղակալիչ, ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս անջատում են երկրորդային ամին, առաջացնելով կարբոնիլային միացություն ի հաշիվ 2 ալլիլային տիպի խմբերի: Նման պատկեր կարելի էր սպասել նաև ալիպտիկ չորրորդային ամոնիումային աղերի դեպքերում, որոնք ալլիլային տիպի խմբի հետ միասին պարունակում են նաև β , γ -եռակի կապ ունեցող խումբ:

Այդ նպատակով ստացվել են I ընդհանուր ֆորմուլայի մի շարք չորրորդային ամոնիումային աղեր և փոխազդման մեջ են մտցվել ջրային հիմքի հետ: Ստացվել են միայն հոֆմանյան ճեղքման պրոդուկտներ. վերամբարավորման-ճեղքման ռեակցիայի պրոդուկտներ չեն հայտնաբերվել:

Հոֆմանյան ճեղքման ռեակցիան արգելակելու նպատակով վերցրել ենք I աղի դիէթիլային անալոգները (II) և ապա՝ վերջիններիս բուտին-2-ի խումբը փոխարինվել է պրոպարգիլ խմբով:

Շույց է տրված, որ մինչդեռ II աղերի դեպքում վերամբարավորման-ճեղքման ռեակցիայի պրոդուկտների ելքը շատ փոքր է, III աղերի դեպքում այն անհամեմատ բարձր է:

Ուսումնասիրվել են նաև ալլիլային տիպի և 3-քլորբուտեն-2-ի խմբեր պարունակող մի շարք չորրորդային ամոնիումային աղեր (IV), որոնց վերամբարավորման-ճեղքման ռեակցիայի արդյունքում ստացված (ցածր ելքերով) երկու իզոմեր ալիլհիդրները ցույց են տալիս, որ 3-քլորբուտեն-2-ի խմբի դեհիդրոքլորումն ընթանում է ոչ միայն β դիրքի, այլև δ դիրքի ջրածնի ատոմների պրոտոնացման հաշվին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН АрмССР, 36, № 2, 95 (1963).
2. А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
3. Ф. Файгл, „Капельный анализ органических веществ“, АН, Москва, 1962, стр. 466.
4. С. Mannich, Ber., 68, 418 (1933).
5. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 411 (1964).