

щелочном расщеплении соли Ia, не содержащей алкильных заместителей в аллильной группе, получается исключительно карбоновая кислота, при наличии одного алкильного заместителя в γ -положении к азоту (соль Ib) значительная часть сложного эфира сохраняется и количество карбоновой кислоты резко падает. В случае же соли с двумя алкильными заместителями в γ -положении аллильной группы (Iг) ненасыщенный сложный эфир является единственным безазотистым продуктом реакции. Полученные результаты находятся в соответствии с имеющимися в литературе данными по влиянию алкильных заместителей на скорость щелочного гидролиза сложных эфиров [3].

Результаты расщепления солей Ia—г приведены в таблице.

Как видно из таблицы, при расщеплении соли с метильным заместителем в β -положении аллильной группы (Iв) в качестве основного безазотистого продукта реакции получается γ -лактон.

Изучалось также расщепление соли Iг спиртовым раствором алкоголята натрия. После подкисления реакционной смеси была получена 2,2-диметилбутен-3-карбоновая кислота.

Строение всех полученных новых соединений, вытекающее из схемы реакции, подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с трехкратным молярным количеством 25%-ного водного раствора щелочи нагревалась на водяной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержащему приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялся получающийся в реакции сложный эфир. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием извлекались свободные амины. Для отделения вторичного амина к эфирному экстракту аминов прибавлялся акрилонитрил, и смесь оставлялась на трое суток. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Третичные амины отгонялись, их количество определялось титрацией. Количество диметиламина определялось по количеству образовавшегося диметил- β -цианэтиламина. Из остатка в реакционной колбе подкислением и экстрагированием эфиром извлекалась ненасыщенная карбоновая кислота или соответствующий γ -лактон.

Расщепление бромистого диметил(1-этокси-2-бромэтил)аллиламмония (Ia). Из 22,3 г (0,07 моля) соли Ia получено 0,0682 моля амина. Из этого количества выделено 0,0357 моля (51%) диметиламина и 0,0134 моля (19,1%) диметилаллиламина, пикрат т. пл. 102°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Результаты расщепления солей

Исходные соединения	Ионный галонид в % (N в %)		Продукты расщепления (выход в %)
	найде- но	вычис- лено	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ (Ia)	25,51 (4,78)	25,23 (4,42)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (51) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (19) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (47)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ (Iб)	25,18 (4,66)	24,17 (4,23)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (48) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (15) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (40) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ (11)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ (Iв)	25,45 (4,55)	24,17 (4,23)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (75) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (16) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ (56) $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad $
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ (Iг)	22,90 (4,47)	23,18 (4,06)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (55) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (29) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (16)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^* \\ \\ \text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br} \end{array}$			$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (62) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (38)

* Расщепление проводилось спиртовым раствором алкоголята натрия.

В остатке в реакционной колбе титрацией обнаружено 0,13 г-ат. ионного брома. Подкислением получено 3,3 г (47,1%) бутен-3-карбоновой кислоты; т. кип. 102—102,5°/30 мм, d_4^{20} 0,9904, n_D^{20} 1,4298, M_{RD} найдено 26,08; вычислено 26,35. Найдено %: С 60,13; Н 8,07. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено %: С 60,00; Н 8,00. Титрацией найдено М 100,75, вычислено М 100.

По данным ИК-спектроскопии соединение $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1642 и 3079 см^{-1}) и карбоксильную группу (поглощение в областях 1700, 1732 см^{-1} и выше 3100 см^{-1}).

Расщепление бромистого диметил(1-этокси-2-бромэтил)бутен-2-иламмония (Iб). Из 13,2 г (0,04 моля) соли Iб получено 0,0296 моля амина. Из этого количества выделено 0,019 моля (47,5%) диметиламина и 0,006 моля (15%) диметилбутен-2-иламина; иодмети-

лат, т. пл. 151° , не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 2,3 г ($40,7\%$) этилового эфира 2-метилбутен-3-карбоновой кислоты, т. кип. $53-54^{\circ}/15$ мм, d_4^{20} 0,8718, n_D^{20} 1,4210, MR_D найдено 41,38; вычислено 40,26. Найдено %: С 67,29, Н 9,64. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 67,60; Н 9,86.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1647 и 3075 см^{-1}) и сложноэфирную группировку (поглощение в областях 1093, 1153, 1228 и 1745 см^{-1}).

В остатке в реакционной колбе титрацией обнаружено 0,078 г-ат. ионного брома. Подкислением получено 0,5 г (11%) 2-метилбутен-3-карбоновой кислоты; т. кип. $103-104^{\circ}/24$ мм, d_4^{20} 0,9566, n_D^{20} 1,4295, MR_D найдено 30,70; вычислено 30,92. Найдено %: С 63,13; Н 8,74. $C_6H_{10}O_2$. Вычислено %: С 63,16; Н 8,77. Титрацией найдено М 114,7, вычислено М 114.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1648 и 3072 см^{-1}) и карбоксильную группу (поглощение в областях 1716, 1720 и выше 3100 см^{-1}).

Расщепление бромистого диметил(1-этокси-2-бромэтил)металлиламмония (Iв). Из 19,1 г (0,058 моля) соли Iв получено 0,0421 моля ($72,5\%$) диметиламина. Получено 1,3 г ($15,7\%$) этилового эфира 3-метилбутен-3-карбоновой кислоты, т. кип. $91-92^{\circ}/62$ мм, d_4^{20} 0,9300, n_D^{20} 1,4269, MR_D найдено 39,14; вычислено 40,26. Найдено %: С 67,17; Н 9,50. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 67,60; Н 9,86.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1660 и 3072 см^{-1}) и сложноэфирную группировку (поглощение в областях 1047, 1091, 1153 и 1745 см^{-1}).

В остатке в реакционной колбе титрацией обнаружено 0,114 г-ат. ионного брома. Подкислением получено 3,7 г ($55,9\%$) лактона 3-метилбутен-3-карбоновой кислоты, т. кип. $123-125^{\circ}/60$ мм, d_4^{20} 1,0297, n_D^{20} 1,4370, MR_D найдено 29,38; вычислено 29,37. Найдено %: С 63,06; Н 8,70. $C_6H_{10}O_2$. Вычислено %: С 63,15; Н 8,77.

Соединение не содержит незамещенной винильной группы. Обнаружена γ -лактонная группировка (интенсивное поглощение в областях 1772 и 1797 см^{-1}).

Расщепление бромистого диметил(1-этокси-2-бромэтил)3-метилбутен-2-иламмония (Iг). Из 12 г (0,0348 моля) соли Iг получено 0,0294 моля амина. Из этого количества выделено 0,019 моля ($54,6\%$) диметиламина и 1,1 г ($27,9\%$) диметил-3-метилбутен-2-иламина с т. кип. $113-116^{\circ}/680$ мм; пикрат т. пл. 102° , не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 2,5 г ($45,9\%$) этилового эфира 2,2-диметилбутен-3-карбоновой кислоты; т. кип. $83-84^{\circ}/38$ мм, d_4^{20} 0,8800, n_D^{20} 1,4239, MR_D найдено 44,87; вычислено 45,20. Найдено %: С 68,81; Н 10,05. $C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 10,26.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1642 и 3080 см^{-1}) и сложноэфирную группировку (поглощение в областях 1122 , 1202 , 1234 , 1728 и 1736 см^{-1}). В остатке в реакционной колбе титрацией обнаружено $0,07$ г-ат. ионного брома. Подкислением кислоты не получено.

Расщепление бромистого диметил (1-этокси-2-бромэтил)3-метилбутен-2-иламмония (Iг) спиртовым раствором алкоголята натрия. К раствору $25,2$ г ($0,073$ моля) соли 1 г в 25 мл абсолютного спирта прибавлен раствор 5 г натрия в 100 мл спирта. Выпавший осадок бромистого натрия через три дня отфильтрован (11 г, $73,1\%$), фильтрат перегнан на водяной бане. В отгоне титрацией обнаружено $0,0525$ моля амина. Подкислением отгона, упариванием спирта и подщелачиванием остатка получено $0,045$ моля ($61,6\%$) диметиламина, выделенного в виде диметил- β -цианэтиламина с т. кип. $163\text{--}164^\circ/680\text{ мм}$; пикрат т. пл. 155° , не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Подкислением остатка в реакционной колбе получено $3,5$ г ($37,4\%$) 2,2-диметилбутен-3-карбоновой кислоты; т. кип. $92\text{--}93^\circ/7\text{ мм}$; d_4^{20} $0,9536$, n_D^{20} $1,4350$, MR_D найдено $35,02$; вычислено $35,53$. Найдено $\%$: С $65,34$; Н $9,82$. $C_7H_{12}O_2$. Вычислено $\%$: С $65,62$; Н $9,37$.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1640 и 3079 см^{-1}) и карбоксильную группу (поглощение в областях 1714 см^{-1} и выше 3100 см^{-1}).

В ы в о д ы

Показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 1-этокси-2-бромэтильную группу, под действием водной щелочи подвергаются сначала дегидробромированию, а затем реакции перегруппировки-расщепления за счет обеих названных групп.

В зависимости от числа и положения алкильных заместителей в аллильной группе в качестве продукта реакции перегруппировки-расщепления удастся выделить либо первоначально образующийся сложный эфир ненасыщенной карбоновой кислоты, либо продукты его дальнейших превращений.

Մ. Հ. Իճճիկյան, Ռ. Բ. Միքայելյան և Ա. Ք. Բաբայան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIV. Վերախմբավորման ճեղքման ռեսպեկտի կիրառումը
չնագեցված կարբոնաթթուների էսթերների սինթեզում

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլալին խումբը պարունակող չոր-
րորդային ամոնիումալին աղերը, որոնք ի վիճակի են ռեակցիայի ընթաց-
քում առաջացնել նաև α, β -չհագեցված խումբ, ջրալին հիմքի հետ փոխազդե-
լիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի, առաջացնելով
կարբոնիլալին միացություն ի հաշիվ նշված երկու խմբերի:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ այս ռեակցիան կարելի է
կիրառել նաև չհագեցած էսթերներ ստանալու համար: Գտնված ալիլալին
խմբի ալիլ տեղակալիչների թվից և դիրքից, որպես վերախմբավորման-
ճեղքման ռեակցիայի արդյունք ստացվում են չհագեցած էսթեր կամ նրա
հետագա փոխանակման պրոդուկտ՝ թթու, γ -լակտոն:

Հետազոտվել է նաև I աղի ճեղքումը նատրիումի ալկոհոլատի սպիր-
տային լուծույթով: Ռեակցիոն խառնուրդը թթվեցնելուց հետո ստացվել է
2,2-դիմեթիլբուտեն-3-կարբոնաթթու:

Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 34, № 2, 75 (1962); ЖОХ, 34, 411 (1964); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ДАН АрмССР, 35, № 4, 173 (1962); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН АрмССР, 36, № 2, 95 (1963).
2. А. Т. Бабаян, Л. Х. Гамбуryan, Э. О. Чухаджян, Э. С. Анян, ДАН АрмССР, № 5, 209 (1962); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 34, 416 (1964).
3. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений ИЛ, Москва, 1959, стр. 609.