

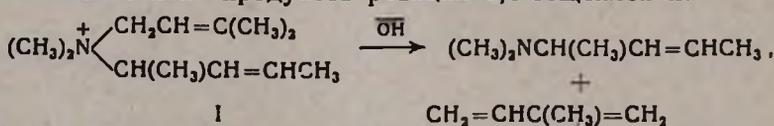
Следует отметить, что при переходе от диэтиламмониевых солей к их диметильным аналогам выход карбонильных соединений становится ничтожно малым [1].

Настоящая работа посвящена изучению влияния α -алкильного заместителя, находящегося в группе аллильного типа, на ход взаимодействия с водной щелочью четвертичных аммониевых солей с бутин-2-ильной или 3-хлорбутен-2-ильной группой.

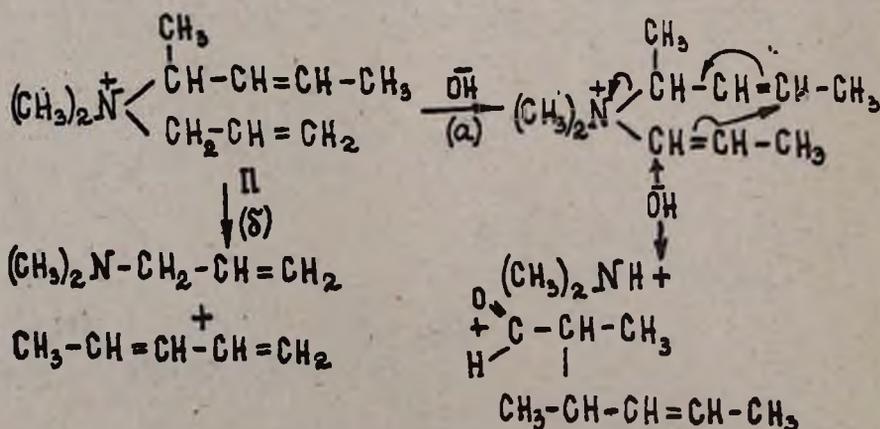
В качестве α -замещенной аллильной группы была использована α -метилкротильная.

Прежде чем приступить к выяснению влияния α -метильного заместителя на ход реакции щелочного расщепления упомянутых четвертичных аммониевых солей, необходимо было удостовериться в том, что сама α -метилкротильная группа, аналогично другим группам аллильного типа, содержащим α -алкильный заместитель, с одной стороны не подвергается прототропной изомеризации в α -алкенильную, а с другой — может служить в качестве мигрирующей группы в реакции перегруппировки-расщепления. С этой целью было исследовано щелочное расщепление солей I и II.

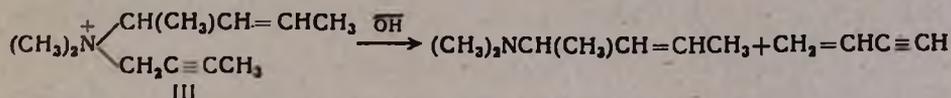
Как и следовало ожидать, расщепление соли I привело к образованию исключительно продуктов реакции 1,4-отщепления:



расщепление же соли II — к одновременному образованию продуктов реакций перегруппировки-расщепления (а) и 1,4-отщепления (б).



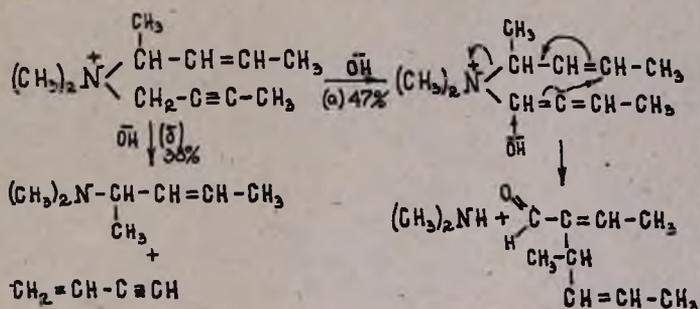
На основании изложенных выше данных по расщеплению диметиламмониевых солей с бутин-2-ильной группой, при взаимодействии соли III с водной щелочью следовало ожидать протекания реакции расщепления по схеме:



наряду с образованием незначительных количеств продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

Результаты оказались неожиданными.

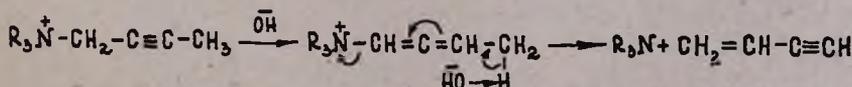
Расщепление соли III привело к образованию 47% продуктов реакции перегруппировки-расщепления (направление а) и лишь 38% продуктов реакции расщепления (направление б).



Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе реакции имело место образование по крайней мере 47% соли с α-алленовой группировкой.

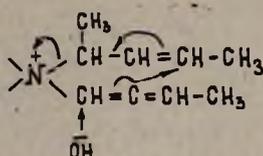
Сравнение результатов расщепления соли III с результатами расщепления аналогично построенных солей без α-алкильного заместителя в аллильной группе [1] явно указывает на то, что ход взаимодействия с водной щелочью в сильной степени зависит от строения аллильной группы.

Данные по расщеплению соли III наводят на мысль о том, что щелочному расщеплению четвертичных аммониевых солей с бутин-2-ильной группой предшествует промежуточное образование α-алленовой группировки. С этой точки зрения образование винилацетилена при щелочном расщеплении названных четвертичных аммониевых солей происходит не в результате непосредственного 1,4-отщепления, как это предполагалось ранее [2], а по следующей схеме:



С этой же точки зрения резкое различие выходов продуктов реакции перегруппировки-расщепления различно построенных солей с бутин-

-2-ильной группой может быть объяснено тем, что α -алленовая группировка, в отличие от винильной группы, не легко вовлекается в реакцию перегруппировки-расщепления (см. также [3]), причем степень вовлечения в сильной степени зависит от строения аллильной группы. Вполне возможно, что введение алкильного заместителя в α -положение аллильной группы благодаря облегчению разрыва C—N связи должно способствовать синхронному протеканию реакции перегруппировки-расщепления с шестичленным циклическим переносом.



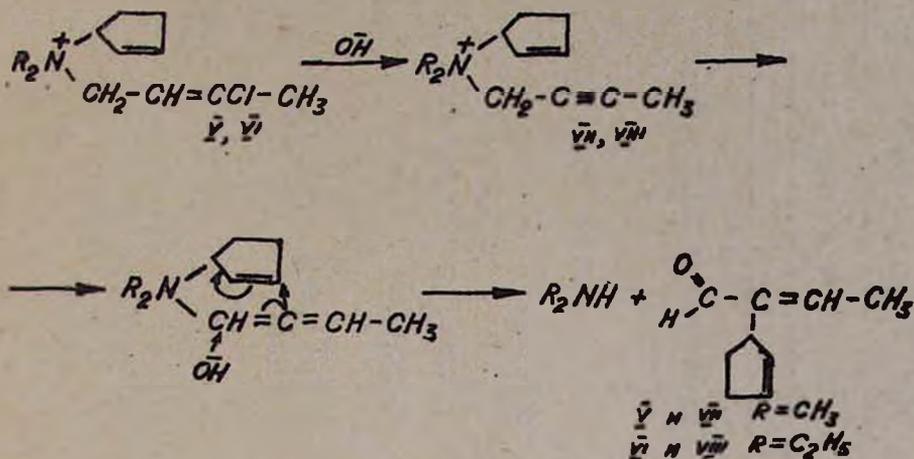
Отметим, что различие полученных результатов с [1] может быть объяснено и тем, что введение α -алкильного заместителя в аллильную группу способствует протеканию реакции изомеризации бутин-2-ильной группы.

Картина, полученная при щелочном расщеплении соли III, почти полностью повторилась и при переходе к соли IV, содержащей 3-хлорбутен-2-ильную группу взамен бутин-2-ильной. В этом случае имело место образование тех же продуктов реакции перегруппировки-расщепления с выходами 50%.

Интересно, что в случае этой соли, в отличие от аналогично построенных солей без α -алкильного заместителя в аллильной группе (I), в результате взаимодействия с водной щелочью образуется лишь один альдегид, получающийся в результате протекания реакции дегидрохлорирования за счет β -водородного атома по отношению к азоту. Однородность полученного альдегида установлена на основании хроматографических данных и данных ИК-спектра.

Принимая во внимание, что циклопентен-2-ильная группа может рассматриваться как своеобразный циклический аналог α -метилкродильной группы, при щелочном расщеплении четвертичных аммониевых солей V—VIII следовало ожидать повторения картины, полученной при расщеплении солей III и IV. И действительно, воднощелочное расщепление солей V—VIII привело к образованию сравнительно высоких выходов продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

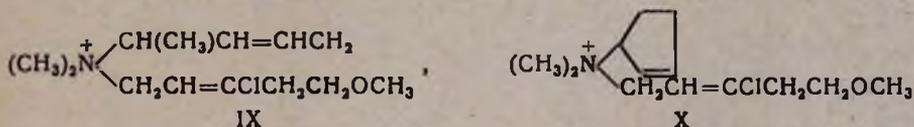
Как видно из приведенной схемы, при расщеплении солей V и VI, аналогично соли IV, образуется только один из двух возможных альдегидов.



В полученных данных удивительным является тот факт, что переход от диметиламмониевых солей V и VII к их диэтильным аналогам VI и VIII не отражается заметным образом на выходах продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

Результаты щелочного расщепления солей I—VIII приведены в таблице 1.

Высокие выходы диметиламина, свидетельствующие о значительной доле реакции перегруппировки-расщепления, были получены нами при щелочном расщеплении солей IX и X, содержащих δ-замещенную 3-хлорбутен-2-ильную группу:



Однако, образовавшийся при этом альдегид нам не удалось выделить из-за его осмоления в условиях реакции. Одновременно имело место образование продуктов дегидрохлорования-расщепления замещенной 3-хлорбутен-2-ильной группы.

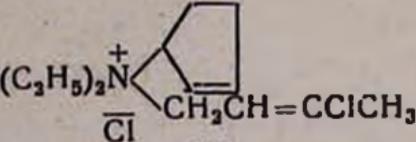
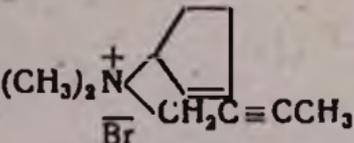
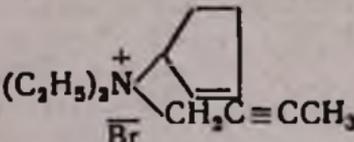
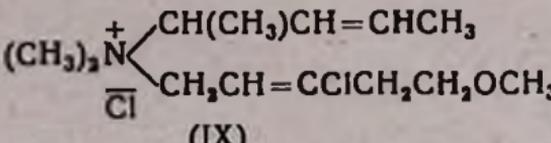
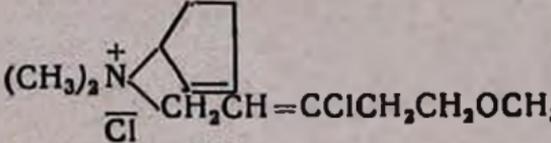
Полученные данные свидетельствуют о том, что расщепление солей IX и X также протекает в значительной степени через промежуточное образование солей с α-алленовой группировкой.

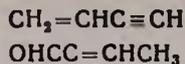
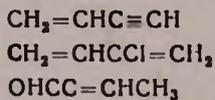
Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены смешением эквимольных количеств соответствующих третичных аминов и галогенидов аллильного типа в растворе ацетонитрила (30 мл ацетонитрила на 0,1 моля компонентов). О конце реакции судили по данным титрования амина. Выходы солей почти количественные. Данные элементарного анализа приведены в таблице 1. Там же справа снизу указан тот радикал, который прибавлялся в виде галогенида.

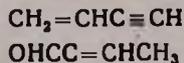
Результаты расщепления четвертичных аммониевых солей

Исходные соли	% нонного галогена в соли (% N)		Продукты реакции, выход в %	
	найдено	вычислено	безазотистые	азотистые
1	2	3	4	5
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (I)	16,49	16,32	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ 80	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 91
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (II)	(6,93)	(7,38)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ — $\text{OHCC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 50	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 50 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 45
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (III)	18,00	17,61	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ — $\text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 48 CHCH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 38 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 47
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (IV)	14,66	14,91	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ — $\text{CH}_2=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ — $\text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 58 CHCH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 31 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 52
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \end{matrix}\text{Cl}^-$ (V)	15,13	15,04	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ — $\text{CH}_2=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ — $\text{OHCC}=\text{CHCH}_3$ 33  смола	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -  50 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 44

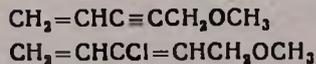
1	2	3
 <p>(VI)</p>	13,22	13,44
 <p>(VII)</p>	32,34	32,74
 <p>(VIII)</p>	(5,13)	(5,14)
 <p>(IX)</p>	12,29	12,58
 <p>(X)</p>	(5,20)	(5,01)



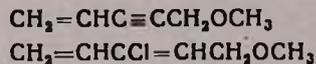
смола



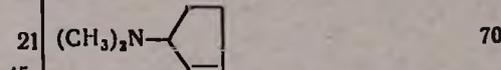
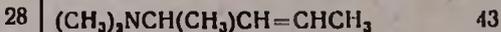
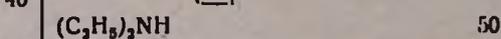
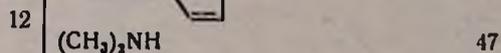
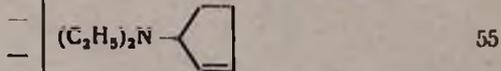
смола



смола



смола



Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь четвертичной аммониевой соли с двойным (в случае солей, не содержащих хлора в радикале) или тройным (в случае солей, содержащих хлор) молярным количеством 25% водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане. Расщепление проводилось в основном при 95—110°. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой последнего извлекались неаминные продукты реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. В случае соли I сначала отделялся верхний слой отгона для выделения изопрена, затем проводилась обычная обработка. Во всех опытах, кроме соли II, количество диметиламина определялось титрованием отогнанного эфира. В случае соли II для отделения от диметилаллиламина, диметиламин переводился в диметил-β-цианэтиламин трехдневным стоянием эфирного экстракта смеси аминов с двойным молярным количеством акрилонитрила.

Все полученные амины идентифицировались совпадением их констант с литературными данными и отсутствием депрессии температуры плавления твердых производных.

Физико-химические константы полученных новых альдегидов: 2,3-диметилгексен-4-аля (А) (из соли II), 2-этилиден-3-метилгексен-4-аля (Б) (из солей III и IV) и 2-циклопентен-2-илбутен-2-аля (В) (из солей V и VIII) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Описываемые впервые альдегиды

Альдегиды	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	С		Н		Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$\text{ОНССН}(\text{CH}_3)\text{СН}(\text{CH}_3)\text{СН}=\text{СНСН}_3$ (А)	65—67 (35)	0,8321	1,4369	75,98	76,19	11,17	11,11	110°
$\text{ОНСССН}(\text{CH}_3)\text{СН}=\text{СНСН}_3$ \parallel СНСН_3 (Б)	82 (13)	0,8976	1,4750	78,20	78,26	10,40	10,14	130°
$\text{ОНСС}=\text{СНСН}_3$  (В)	100—103 (35)	0,9872	1,5050	79,50	79,41	9,19	8,82	165°

Индивидуальность альдегидов установлена на основании данных тонкослойной хроматографии, а строение их подтверждено данными ИК-спектров. В спектре А обнаружены частоты, характерные для карбонильной группы и Н в $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ (поглощение в областях 1721 и 2704 см^{-1}), в спектре Б — частота, характерная для двойной связи, сопряженной с карбонильной группой и Н в $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ (поглощение в областях 1642, 1698 и 2700 см^{-1}) и в спектре В — частоты, характерные для двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, Н в $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ и циклопентенового кольца (поглощение в областях 1639, 1672, 2701 и 3040 см^{-1}).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Լ. Լ. Բուտին-2-ի կամ 3-քլորբուտեն-2-ի խմբերի հետ մեկտեղ α -տեղակայված ալիլային խումբ պարունակող չորրորային ամոնիումային աղերի հիմնային հեղուկը

Մ. Հ. Իճճիկյան, Գ. Թ. Մառտիրոսյան, Ռ. Հ. Սյվազովա,
Ռ. Հ. Խաչատրյան և Ս. Թ. Բաբայան

Ա մ փ ո փ ո մ

Շարունակելով մեր հետազոտությունները միաժամանակ ալիլային տիպի և բուտին-2-ի կամ 3-քլորբուտեն-2-ի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման բնագավառում, ներկա հոդվածում ցույց ենք տվել, որ ալիլ խմբի մուտքը ալիլային տիպի խմբի α -դիրքը նպաստում է ալիլ աղերի վերախմբավորման-ճեղքմանը, դրանով իսկ խոչընդոտելով 1,4 պոկումը:

Արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում:

Ստացված արդյունքները հիմք են տալիս ենթադրելու, որ բուտին-2-ի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքմանը նախորդում է վերոհիշյալ խմբի իզոմերացումը 1,2-բուտադիենային խմբի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 560 (1965).
2. А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2455 (1955).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Л. Х. Гамбурян, ЖОРХ (в печати).