

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921.9+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XLV. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ β -КЕТОВИНИЛЬНУЮ ГРУППИРОВКУ

А. Т. БАБАЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и Р. Б. МИНАСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

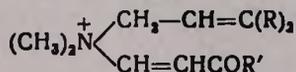
Поступило 15 XI 1965

Установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа бутен-1-он-3-ильную или 3-фенилпропен-1-он-3-ильную группу, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки—расщепления. Та же реакция имеет место под действием такого слабого нуклеофила как вода. Изучалось также щелочное, водное и спиртовое расщепление триметиламмониевых солей с названными группами.

Библ. ссылок 11.

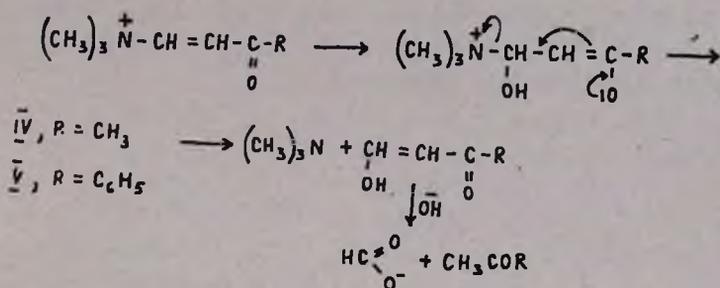
Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа, группу, потенциально способную к промежуточному образованию α,β -непредельной связи, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки—расщепления с образованием карбонильного соединения за счет обеих названных групп [1].

Настоящая работа посвящена изучению поведения по отношению к водной щелочи четвертичных солей аммония I—III, содержащих готовую группу винильного типа.



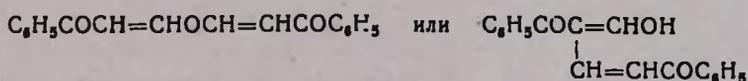
I, R=H, R'=CH₃; II, R=R'=CH₃; III, R=H; R'=C₆H₅

Как и следовало ожидать, взаимодействие всех исследуемых солей с водной щелочью легко протекает уже при комнатной температуре, приводя к продуктам реакции перегруппировки—расщепления.

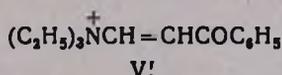


Расщепление соли IV под действием кипящей воды привело к образованию хлористоводородной соли триметиламина и триацетилбензола почти с количественными выходами.

В случае же соли V в сходных условиях реакции имело место образование продукта „самоконденсации“ оксиметиленкетона, полученного ранее Кочетковым с сотрудниками при расщеплении ее триэтил-аммониевого аналога (VI) водным раствором бикарбоната натрия [3]. Авторы приписывают этому соединению две альтернативные структуры, не делая выбора между ними.



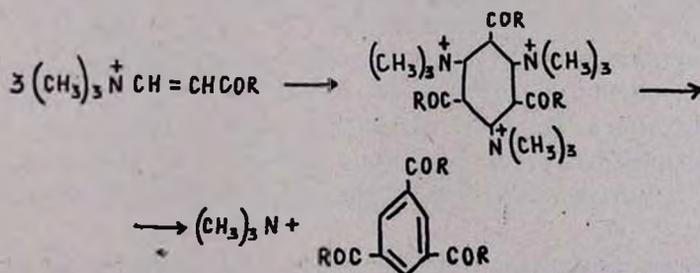
Тот же продукт был получен нами при взаимодействии соли VI с водой.



Взаимодействие же соли V с бикарбонатом натрия привело неожиданным образом не к продукту „самоконденсации“, а аналогично соли IV — к трибензоилбензолу.

Полученные данные свидетельствуют о том, что образование триацетилбензолов при расщеплении четвертичных аммониевых солей с β-кетовинильной группировкой, по-видимому, не происходит через стадию образования оксиметиленкетона.

Не исключена возможность тримеризации исходной четвертичной аммониевой соли с последующим расщеплением по схеме:



ное молярное количество акрилонитрила и смесь оставлена на трое суток. Перегонкой получено 2,5 г (64,1%) диметил-2-цианэтиламина с т. кип. 165—168°/680 мм, т. пл. пикрата 155° и 0,0014 моля (3,6%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 100°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

Подкислением остатка в реакционной колбе получено 0,03 моля (76,9%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы.

б) *Под действием воды.* К 7,5 г (0,039 моля) соли прибавлено 6 мл воды. Смесь экстрагирована эфиром. После отгонки эфира получено 3,6 г (71,8%) гексен-1-аль-4-она-5*, который при попытке перегнать разлагался. Найдено %: С 66,03; Н 7,47. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 7,94.

Подщелочением остатка получено 0,028 моля (71,8%) диметил-амина с т. пл. пикрата 155°.

Гидролизом гексен-1-аль-4-она-5 25% раствором едкого кали при комнатной температуре получены аллилацетон и муравьиная кислота.

2. *Расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-бутен-1-он-3-иламмония (II).* а) *Под действием водного раствора щелочи.* Опыт проводился аналогично 1а. Из 4,1 г (0,022 моля) соли получено 0,02 моля амина. Из этого количества подщелочением выделено 0,015 моля (68,2%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 0,5 г (20%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 113—116° (680 мм) и т. пл. пикрата 102°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Перегонкой эфирного экстракта получено 0,7 г (25%) 3,3-диметилгексен-1-она-5 [6] с т. кип. 69—71° (45 мм) и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 89°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Подкислением остатка в реакционной колбе получена муравьиная кислота.

б) *Под действием воды.* Опыт проводился аналогично 1б. Из 6,3 г (0,029 моля) соли получено 1,3 г (27,6%) 3,3-диметилгексен-1-он-5-аля-4. Т. кип. 80°/30 мм, d_4^{20} 0,9673, n_D^{20} 1,4610. M_{RD} найдено 43,68, вычислено 43,32. Найдено %: С 69,68, Н 9,43. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 70,12, Н 9,09.

Подщелочением остатка получено 0,0145 моля (50%) диметил-амина с т. пл. пикрата 155°.

Гидролизом 3,3-диметилгексен-1-он-5-аля-4 25%-ным раствором едкого кали при комнатной температуре получены 3,3-диметилгексен-1-он-5 и муравьиная кислота.

* Получить твердые производные гексен-1-аль-4-она-5 не удалось.

3. *Расщепление хлористого диметилаллил-(3-фенилпропен-1-он-3-ил) аммония (III)*. а) *Под действием водного раствора щелочи*. Опыт проводился аналогично 1а. Из 30,4 г (0,12 моля) соли получено 0,078 моля амина. Из этого количества подщелочением выделено 0,021 моля (17,5%) диметиламина с т. пл. пикрата 155° и 10,3 г (39,1%) 1-диметиламино-2-бензоилпентадиена-1,4 с т. кип. 182—185°/3 мм. Найдено %: С 77,43, Н 7,90. C₁₄H₁₇NO. Вычислено %: С 78,13, Н 7,90.

Перегонкой эфирного экстракта получено 5,4 г (27,5%) аллил-ацетофенон [7] с т. кип. 101—102°/3 мм и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 148—149°. Подкислением остатка в реакционной колбе получена муравьиная кислота.

б) *Под действием воды*. Опыт проводился аналогично 1б. Из 10,3 г (0,04 моля) соли получено 3,9 г (50%) 2-бензоилпентен-4-оля с т. кип. 127—128°/4 мм, который сразу после перегонки закристаллизовался. Т. пл. определить не удалось. Найдено %: С 77,40, Н 6,65. C₁₂H₁₂O₂. Вычислено %: С 76,60, Н 6,68.

Подщелочением остатка получено 0,37 моля (92,5%) диметиламина с т. пл. пикрата 155°.

Гидролизом 2-бензоилпентен-4-оля 25%-ным раствором едкого кали при комнатной температуре получены аллилацетофенон и муравьиная кислота.

Гидролиз 1-диметиламино-2-бензоилпентадиена-1,4. К 18,9 г (0,041 моля) амина прибавлено 20 мл 34%-ной соляной кислоты и 20 мл бензола. Смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Верхний слой отделен, высушен и перегнан. Получено 5,1 г (65,9%) жидкости с т. кип. 130—135°/7 мм, соответствующей по данным пластинчатой хроматографии 2-бензоилпентен-4-олю.

К 4,4 г (0,022 моля) жидкости прибавлено двойное молярное количество 25%-ного раствора едкого кали. На следующий день смесь экстрагирована эфиром. Получено 2,7 г (72,7%) аллилацетофенон с т. пл. 102—104°/4 мм и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 148—149°.

4. *Расщепление хлористого триметилбутен-1-он-3-иламмония (IV)*. а) *Под действием водного раствора щелочи*. Опыт проводился аналогично 1а. Из 14,4 г (0,088 моля) соли получено 0,081 моля (92%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°. Отгонкой воды от соединенных солянокислых растворов приемника и склянки Тищенко и количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидридина из отгона получено в пересчете 11 г (52,2%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетона с т. пл. 122°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Подкислением остатка в реакционной колбе получено 0,027 моля (30,7%) муравьиной кислоты.

б) *Под действием воды*. Раствор 6,5 г (0,039 моля) соли в 8,5 мл воды кипятился в течение 6 часов. Выпавшие кристаллы отфильтро-

ваны. Получено 1,9 г (69,2%) триацетилбензола с т. пл. 159—160°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [8]. Найдено %: С 70,38, Н 6,00. $C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 70,58, Н 5,88.

Подщелочением фильтрата получено 0,029 моля (74,3%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°.

в) *Под действием спирта.* Смесь 13 г (0,079 моля) соли и 54 мл абсолютного этанола кипятилась 6 часов. Частичным удалением спирта, фильтрованием выпавших при этом кристаллов и их промывкой водой получено 1,3 г (24%) триацетилбензола с т. пл. 161—162°. Из фильтрата экстрагированием эфиром получено 1,9 г (13,9%) диэтилацетата бутанон-3-оля [10] с т. кип. 72—73°/10 мм), образующего при нагревании с уксусной кислотой триацетилбензол.

Подщелочением фильтрата получено 0,072 моля (91%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°.

г) *Термическое расщепление.* 11,5 г (0,07 моля) соли нагревалось на масляной бане в течение 6 часов при 125—130°. Экстрагированием эфиром получено 2,1 г (25,7%) 1-диметиламинобутен-1-она-3 [11] с т. кип. 115°/8 мм, образующего при нагревании с уксусной кислотой триацетилбензол.

Расщепление хлористого триметил-(3-фенилпропен-1-он-3-ил)-аммония (V). а) *Под действием щелочи.* Опыт проводился аналогично 1а. Из 6,7 г (0,028 моля) соли получено 0,0248 моля (88,6%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°. Перегонкой эфирного экстракта получено 2,9 г (85,7%) ацетофенона с т. кип. 75—76°/5 мм, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 230°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б) *Под действием воды.* Опыт проводился аналогично 4б. Из 11,7 г (0,051 моля) соли получено 5,7 г (78,4%) продукта самоконденсации фенил-β-оксивинилкетона [3] с т. пл. 152—153°. Найдено %: С 77,81, Н 5,31. $C_{18}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 77,68, Н 5,03.

Подщелочением фильтрата получено 0,038 моля (74,5%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°.

в) *Под действием водного раствора бикарбоната натрия.* Опыт проводился по прописи [3]. Из 5,5 г (0,024 моля) соли получено 2,7 г (86,2%) трибензоилбензола с т. пл. 108—110°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [9].

Из фильтрата экстрагированием эфиром и количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина получено 0,6 г (8,3%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетофенона с т. пл. 230°, не давшего температуры плавления в смеси с известным образцом.

Подщелочением получено 0,022 моля (91,7%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՐՈՒՄ

*XLV. ք-ԿԵՏՈՎԻԵԼԱՏԻ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ
ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Մ. Գ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ ԵՎ Բ. Բ. ՄԻՆԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ տրիմեթիլ-(4-օքսիբուտին-2-իլ)—ամոնիումի բրոմիդի (A) ջրահիմնային ճեղքումը հանգեցնում է տրիմեթիլամինի, դիացետիլենի, ացետոնի և մրջնաթթվի առաջացմանը: Ենթադրվում է, որ այս միացությունների առաջացմանը նախորդում է բուտատրիենային ռադիկալ պարունակող միջանկյալ շորրորդային աղի հիդրատացումը, նրա բուտեն-1-ոն-3-իլային աղի (I) փոխարկմամբ:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է այս ենթադրության ստուգմանը: Ուսումնասիրվել է հայտնի եղանակով ստացած I աղի ջրահիմնային ճեղքումը, ծուլց է տրվել, որ այս աղի ճեղքմամբ ստացվում են նույն միացությունները, ինչ որ աղի ճեղքման ժամանակ: Ուսումնասիրվել է նաև I աղի փոխազդեցությունը եռացող ջրի հետ և ցուլց է տրվել, որ ռեակցիայի հետևանքով ստացվում է տրիացետիլբենզոլ: Այս միացությունը կարող էր ստացվել ինչպես նախօրոք առաջացած օքսիմեթիլենպրոպանոնից, այնպես էլ ելային աղի տրիմերացման—ճեղքման արդյունքում:

Ուսումնասիրվել են նաև II, III և IV աղերի ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիաները: Ծուլց է տրված, որ, ինչպես և պետք էր սպասել, II և III աղերի ճեղքումը հանգեցնում է վերախմբավորման—ճեղքման պրոդուկտների առաջացման, իսկ IV աղինը՝ ինչպես պոկման, այնպես էլ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների արդյունք հանդիսացող միացությունների առաջացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
2. Н. К. Кочетков, Усп. хим., 24, 35 (1955).
3. В. Т. Клименко, А. Я. Хорлин, В. А. Михалев, А. П. Скродиков, Н. К. Кочетков, ЖОХ, 27, 62 (1957).
4. (a) А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 350, (б) Н. К. Кочетков, Усп. хим., 24, 32 (1955).
5. W. R. Benson, A. E. Pohland, J. Org. Chem., 29, 385 (1964).
6. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян, М. Ж. Овакимян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 166 (1965).
7. А. Baeyer, W. H. Perkin, Ber., 16, 2132 (1883).
8. L. Claisen, Stylós, Ber., 21, 1145 (1888).
9. L. Claisen, Lieb. Ann., 281, 307 (1894).
10. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 991.
11. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 47.