

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.12'333:

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXII. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА

Э. С. АНАНЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 21 VI 1968

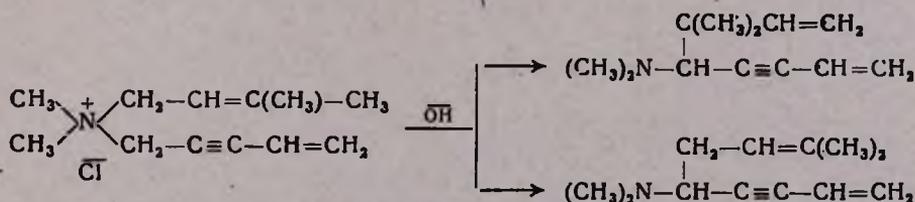
Показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа или бензильной пентен-4-ин-2-ильную, пентадиен-2,4-ильную, или бутин-2-ильную группу, под действием порошка едкого кали образуют продукты стивенсовской перегруппировки.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пентен-4-ин-2-ильной группой аллильного типа группу или бензильную группу при смешении с порошком едкого кали с последующим добавлением нескольких капель метилового спирта образуют продукты стивенсовской перегруппировки с лучшими выходами, чем это имеет место в спиртовой или воднощелочной среде [1].

Настоящая статья посвящена изучению этой реакции на примере аммониевых солей I—VI. Строение исходных солей и продуктов стивенсовской перегруппировки приведены в таблице.

Первые четыре соли отличаются от уже изученных [1] лишь алкильными группами—этильные группы заменены метильными. Результаты аналогичны ранее полученным. Взаимодействие соли III с порошком едкого кали приводит к смеси изомерных аминов как это имело место и в случае ее диэтильного аналога:



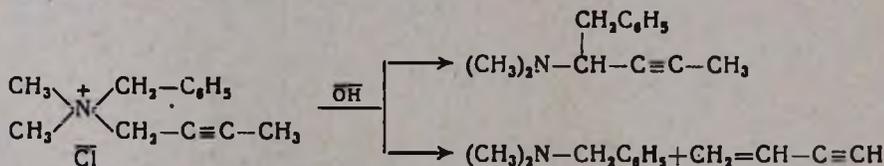
Однако, процентное содержание изомеров в смеси резко отличается. Если в случае диэтилового аналога соотношение обоих изомеров в смеси было 40:60, то в этом случае 22:78.

Таблица

Исходная соль	Продукт стивенсовской перегруппировки	Выход, %
I $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Br}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	61
II $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Cl}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CHC}=\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	71
III $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Cl}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	43
IV $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Cl}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	43
V $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Br}}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	36
VI $(\text{CH}_3)_2\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \end{matrix}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}_3 \end{matrix}$	12

В солях V и VI, другие принимающие группы: пентадиен-2,4-ильная и бутин-2-ильная соответственно.

Как и следовало ожидать [2] при взаимодействии соли VI с порошком едкого кали наряду с перегруппировкой Стивенса имеет место отщепление винилацетилена с образованием диметилбензиламина:



Вторая реакция является преобладающей.

Экспериментальная часть

Общее описание взаимодействия солей I—VI с порошком едкого кали. Порошки испытуемой соли и двойного молярного количества едкого кали перемешиваются в ступке. Смесь быстро пересы-

ляется в круглодонную колбу с обратным холодильником и добавляется несколько капель метилового спирта. Сразу начинается бурная реакция с саморазогреванием. Через несколько часов смесь экстрагируется эфиром, экстракт сушится, эфир отгоняется, остаток перегоняется в вакууме.

Бромистый диметилаллил(пентен-4-ин-2-ил)аммоний (I). Из 46 г соли (I) получено 19 г (61%), 5-диметиламинооктадиен-1,7-ина-3, т. кип. 52—53°/5 мм, d_4^{20} 0,8481, n_D^{20} 1,4879, MR_D 50,60, вычислено 50,78. Найдено %: С 80,64, Н 10,05, N 9,68. $C_{10}H_{15}N$. Вычислено %: С 80,54, Н 10,06, N 9,40. Пикрат, перекристаллизован из спирта, т. пл. 101—102°. Найдено %: N 14,80. $C_{16}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,80. В ИК спектре имеются интенсивные поглощения (1609, 1646, 2185, 3075, 3102 cm^{-1}), свидетельствующие о наличии сопряженной и несопряженной концевой винильной группы и дизамещенной ацетиленовой, находящейся в сопряжении.

Хлористый диметил-(2-метилаллил)-(пентен-4-ин-2-ил)аммоний (II). Из 28,5 г соли (II) получено 16,7 г (71%) 2-метил-4-диметиламинооктадиен-1,7-ина-5, т. кип. 67—68°/3 мм, d_4^{20} 0,8477, n_D^{20} 1,4862, MR_D 55,22, вычислено 55,40. Найдено %: С 80,72, Н 10,53, N 8,50. $C_{12}H_{17}N$. Вычислено %: С 80,92, Н 10,43, N 8,58. Пикрат, т. пл. 118—119°. Найдено %: N 13,99. $C_{17}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,28. В ИК спектре поглощения в областях 925, 975, 1607, 1648, 2212, 3010, 3082, 3097 cm^{-1} .

Хлористый диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(пентен-4-ин-2-ил)аммоний (III). Из 48,2 г соли (III) получено 16,8 г (43,2%) смеси двух изомерных продуктов стивенсовской перегруппировки, т. кип. 90—95°/11 мм, d_4^{20} 0,8487, n_D^{20} 1,4852, MR_D 59,8, вычислено 58,02. Найдено %: С 81,50, Н 10,77, N 7,83. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: С 81,35, Н 10,77, N 7,90. По данным газожидкостной хроматографии процентное соотношение аминов в смеси составляет 22:78. Колонка (200 × 0,4 cm^2) заполнено 4%-ным П-ЭГ на рисорбе, скорость газоносителя (азот) 60 мл/мин., т. 104°. Тонкослойная хроматография (адсорбент— Al_2O_3 , растворитель—бензол) R_f 0,81, R_f 0,54, пикрат т. пл. 99—100°.

Хлористый диметилбензил-(пентен-4-ин-2-ил)аммоний (IV). Из 11,7 г соли (IV) получено 4,3 г (43%) 2-диметиламино-1-фенилгексен-5-ина-3, т. кип. 124—125°/3 мм, d_4^{20} 0,9435, n_D^{20} 1,5389. MR_D 66,05, вычислено 66,1. Найдено %: С 84,45, Н 8,94, N 7,58. $C_{14}H_{17}O$. Вычислено %: С 84,42, Н 8,54, N 7,08. ИК спектр: 725, 736, 1497, 1603, 2160, 2185, 3014, 3949, 3094 cm^{-1} . Пикрат, т. пл. 117—118°. Получен также диметилбензиламин, пикрат, т. пл. 91—92°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Бромистый диэтилаллил(пентадиен-2,4-ил)аммоний (V). Из 24 г соли (V) получено 6,1 г (36%) 4-диэтиламинооктатриена-1,5,7, т. кип. 61°/5 мм, d_4^{20} 0,8410, n_D^{20} 1,4815, MR_D 60,62, вычислено 60,16,

