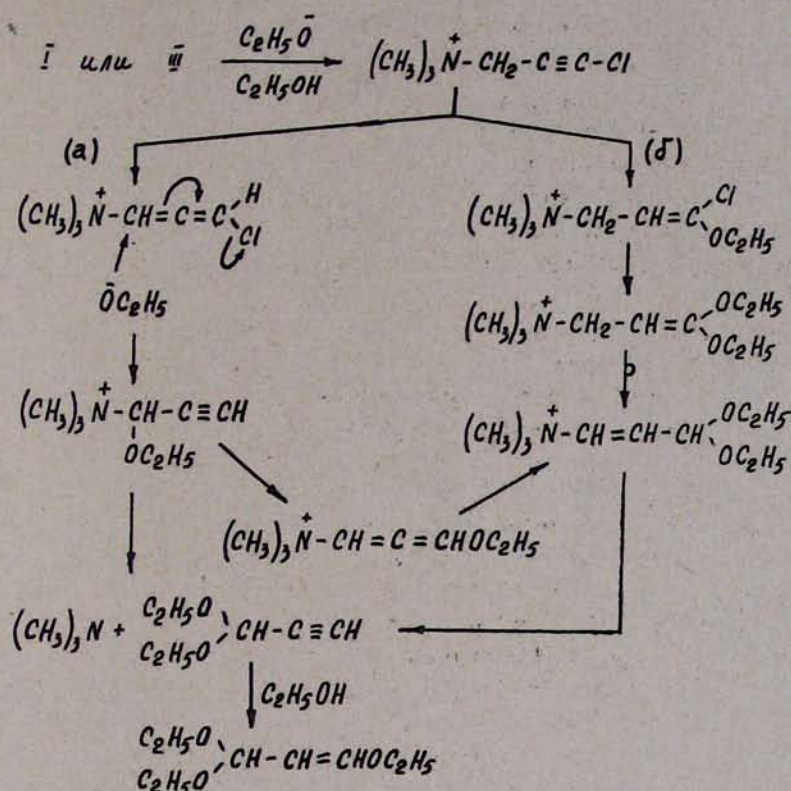
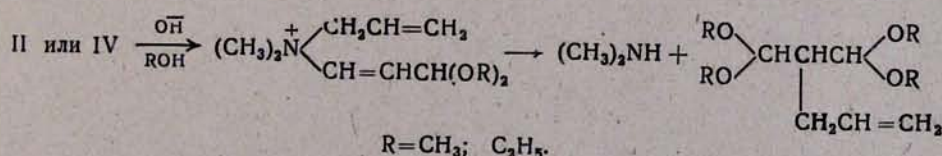




И действительно, в результате взаимодействия солей I и III с этанольным раствором этилата натрия были получены 1,1,3-триэтоксипропен-2 и продукт его дальнейшего превращения — диальдегид малоновой кислоты [4], выделенный в виде ди-2,4-динитрофенилгидразона. Аналогичные результаты получены и при взаимодействии этих солей с этанольным раствором едкого натра.

1,1,3-Триэтоксипропен-2 идентифицирован в виде 2-бром-3,3-диэтоксипропионового альдегида [5].

В пользу промежуточного образования аммониевого комплекса, содержащего α,β -непредельную группу, говорят результаты взаимодействия бромистых солей диметилаллил(3,3-дихлораллил) (II) и диметилаллил(2,3-дихлораллил)аммония (IV) со спиртовой щелочью, приводящего к образованию диметиламина и 2-аллил-1,1,3,3-тетраалкоксипропана, что могло иметь место в результате реакции перегруппировки-расщепления [6]:



При взаимодействии солей I и III с метанольным или этанольным растворами едкого натра при более низкой температуре, чем это требуется для расщепления, удается выделить с 70—80% выходом совершенно идентичные промежуточные соли состава $C_8H_{18}O_2JN$ в случае метанольного раствора и $C_{10}H_{22}O_2JN$ в случае этанольного раствора.

Таким образом, сходность механизмов взаимодействия солей I и III со спиртовой щелочью подтверждается не только аналогичностью результатов расщепления, но и идентичностью выделенных промежуточных солей.

Щелочное расщепление и кислотный гидролиз промежуточных солей приводят к образованию триметиламина и диальдегида малоновой кислоты. Последний идентифицирован по красному окрашиванию при взаимодействии с раствором хлорного железа [7] и получением ди-2,4-динитрофенилгидразона.

Экспериментальная часть

Воднощелочное расщепление йодистого триметил(2,3-дихлораллил)аммония (III). Смесь 4,5 г (0,015 моля) соли с 5-кратным мольным количеством 20%-ного водного раствора едкого натра нагревалась на кипящей водяной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Обратным титрованием найдено 0,0121 моля (80%) амина. Получен пикрат с т. пл. 215° , не дающий депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина. Часть солянокислого раствора перегнана и в ней количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона определено количество карбонильного соединения. Получено в расчете на все количество 0,532 г (15,1%) 2,4-динитрофенилгидразона пропиолового альдегида с т. пл. 123° . Найдено %: С 46,10; Н 2,72; N 24,00. $C_8H_8N_4O_4$. Вычислено %: С 46,15; Н 2,56; N 23,93. В газгольdere собралось 100 мл (25%) газа, дающего красный осадок с раствором Илосвая.

Остаток в реакционной колбе после определения в нем количества образовавшегося ионного галоида (2 г-ат. на моль исходной соли) подкислялся и перегонялся. В отгоне титрованием найдено 0,00394 моля (26,2%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором каломели.

Расщепление четвертичных аммониевых солей под действием спиртового раствора алкоголята натрия или едкого натра. К 0,1 моля соли при перемешивании добавлялся спиртовый раствор 5-кратного мольного количества алкоголята натрия или едкого натра (в расчете 200 мл спирта на 0,5 г-ат. натрия или 0,5 моля едкого натра). Смесь кипятилась в течение 6 часов (в случае соли Ia — в течение 18 часов). Затем осадок отфильтровывался, основная часть спирта отгонялась и в ней титрованием определялось общее количество отщепившегося амина. Спиртовый раствор подкислялся и перегонялся досуха. В перегоне количественным осаждением раствором

2,4-динитрофенилгидразона определялось карбонильное соединение. Остаток после добавления эфира подщелачивался. К эфирному экстракту аминов добавлялось 3-кратное мольное количество акрилонитрила и смесь оставлялась при комнатной температуре на 10—15 дней, после чего выделялись амины.

Остаток в реакционной колбе разбавлялся водой и экстрагировался эфиром. Перегонкой эфирного экстракта извлекались неаминные продукты реакции. В отогнанном эфире количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина определялось карбонильное соединение.

Расщепление йодистого триметил(3,3-дихлораллил)аммония (I) спиртовым раствором этилата натрия. Из 28,4 г (0,0959 моля) соли получено: 0,0662 моля (69%) амина с т. пл. пикрата 215°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина, и 5,7 г (34%) 1,1,3-триэтоксипропена-2 с т. кип. 89—90° (15 мм); d_4^{20} 0,9168; n_D^{20} 1,4249; M_{RD} найдено 48,51, вычислено 48,22. Найдено %: С 62,09; Н 10,35. $C_9H_{18}O_3$. Вычислено %: С 62,07; Н 10,34. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 295° (из спирта). Найдено %: С 41,57; Н 2,65; N 25,9. $C_{15}H_{12}O_8N_8$. Вычислено %: С 41,66; Н 2,77; N 25,97.

Получено также 15 г (37%) ди-2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 295°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с ди-2,4-динитрофенилгидразоном, полученным из 1,1,3-триэтоксипропена-2. Из 2,3 г 1,1,3-триэтоксипропена-2, по прописи [5], получено 1,2 г 2-бром-3,3-диэтоксипропионового альдегида с т. кип. 67—70° (6—7 мм); n_D^{25} 1,4538. Найдено %: С 37,40; Н 5,74. $C_7H_{13}O_3Br$. Вычислено %: С 37,33; Н 5,77. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 198°. Найдено %: N 22,12; Br 15,71. $C_{15}H_{11}O_8N_8Br$. Вычислено %: N 21,91; Br 15,65.

По литературным данным, т. кип. 1,1,3-триэтоксипропена-2 91—94° (20 мм); d_4^{20} 0,921; n_D^{30} 1,4224 [8]; т. кип. 2-бром-3,3-диэтоксипропионового альдегида 63—65° (2—5 мм); n_D^{20} 1,4513 [5].

Расщепление бромистого триметил(3,3-дихлораллил)аммония (I) спиртовым раствором едкого натра. Из 49,8 г (0,2 моля) соли получено: 0,144 моля (72%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°; 8,7 г (25%) 1,1,3-триэтоксипропена-2 с т. кип. 70—73° (8 мм); d_4^{20} 0,919; n_D^{20} 1,4250; т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 295° и 12,96 г (15%) того же ди-2,4-динитрофенилгидразона.

Расщепление бромистого диметилаллил(3,3-дихлораллил)аммония (II) спиртовым раствором едкого натра. Из 5,5 г (0,02 моля) соли получено 0,0169 моля (84,5%) амина. Из этого количества выделено 0,0166 моля (83%) диметиламина в виде диметил-β-цианэтиламина с т. кип. 165—167° (680 мм); т. пл. пикрата 153°. Получено также 2,9 г (55%) 2-аллил-1,1,3,3-тетраэтоксипропана с т. кип. 70—72° (2 мм); d_4^{20} 0,9524; n_D^{20} 1,4472; M_{RD} найдено 72,96, вычислено 72,95.

Найдено %: С 64,45; Н 10,9. $C_{14}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 64,6; Н 10,7. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 278° . Найдено %: N 24,12. $C_{18}H_{16}O_6N_8$. Вычислено %: N 23,72. Соединение содержит незамещенную винильную группу (в ИК спектре поглощение в областях 1650 и 3085 см^{-1}).

Расщепление (II) метанольным раствором едкого натра. Из 13,7 г (0,05 моля) соли получено: 0,0383 моля (76,6%) диметиламина и 3,4 г (33%) 2-аллил-1,1,3,3-тетраметоксипропана с т. кип. $67-68^\circ$ (3 мм); d_4^{20} 1,0066; n_D^{20} 1,4558. MR_D найдено 55,06, вычислено 54,85. Найдено %: С 58,23; Н 9,83. $C_{10}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 58,82, Н 9,80. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 278° ; не дает депрессии температуры плавления в смеси с ди-2,4-динитрофенилгидразоном, полученным в предыдущем опыте.

ИК спектр совпадает со спектром соединения, описанного в предыдущем опыте.

Расщепление бромистого триметил(2,3-дихлораллил)аммония (III) спиртовым раствором едкого натра. Из 12,5 г (0,05 моля) соли получено: 0,04 моля (80%) триметиламина с т. пл. пикрата 215° ; 5,3 г (60,8%) 1,1,3-триэтоксипропена-2 с т. кип. $89-90^\circ$ (15 мм); d_4^{20} 0,9199; n_D^{20} 1,4230; т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 294° , и 1,39 г (6,4%) того же ди-2,4-динитрофенилгидразона.

Расщепление бромистого диметилаллил(2,3-дихлораллил)аммония (IV) спиртовым раствором едкого натра. Из 5,5 г (0,02 моля) соли получено 0,014 моля (70%) диметиламина и 1,3 г (25%) 2-аллил-1,1,3,3-тетраэтоксипропана с т. кип. $76-78^\circ$ (3 мм); n_D^{20} 1,4455; т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 278° . Соединение содержит незамещенную винильную группу (в ИК спектре поглощение в областях 1650 и 3085 см^{-1}).

Взаимодействие йодистого триметил(3,3-дихлораллил)аммония (I) с метанольным раствором едкого натра. К 59,2 г (0,2 моля) соли добавлялось 40 г едкого натра в 230 мл метанола. На следующий день реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 6 часов. Осадок отфильтровывался (22 г). Из фильтрата отгонялся метанол. По мере отгонки метанола осаждалась соль, которая отфильтровывалась. В результате получено 40,7 г (0,141 моля, 70,5%) соли V с т. пл. 152° . Найдено %: С 33,34; Н 6,92; N 4,62; $\bar{J}$ 45,6. $C_8H_{18}O_2JN$. Вычислено %: С 33,44; Н 6,27; N 4,87; $\bar{J}$ 44,18. Фильтрат разбавлялся водой, экстрагировался эфиром. Получено 1,1 г (4,1%) 1,1,3-триметоксипропена-2 с т. кип. $138-140^\circ$ (680 мм); d_4^{20} 0,9667; n_D^{20} 1,4162. MR_D найдено 34,28, вычислено 34,37. Найдено %: С 54,25; Н 9,60. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,09. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 294° , не дает депрессии температуры плавления в смеси с ди-2,4-динитрофенилгидразоном, полученным из 1,1,3-триэтоксипро-

пена-2. ИК спектр показал >C=C< двойную связь (1666 см^{-1}) и —C—O—C— связь ($1052, 1120, 1145, 1232 \text{ см}^{-1}$).

В отогнанном метаноле титрованием найдено 0,0498 моля ($24,9\%$) триметиламина с т. пл. пикрата 215° . Из метанола количественным осаждением получено 6,42 г ($7,5\%$) ди-2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 294° .

Взаимодействие йодистого триметил(2,3-дихлораллил)аммония (III) с метанольным раствором едкого натра. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 5,9 г ($0,02$ моля) соли получено 0,0035 моля ($17,5\%$) триметиламина и 4,5 г ($0,0156$ моля, 78%) соли V с т. пл. $150\text{—}151^\circ$, не дающей депрессии температуры плавления в смеси с солью, полученной из соли I. Количественным осаждением получено также 0,527 г (6%) ди-2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 294° .

Взаимодействие йодистого триметил(3,3-дихлораллил)аммония (I) с этанольным раствором едкого натра. Из 5,9 г ($0,02$ моля) соли и 2,4 г едкого натра в 30 мл абсолютного спирта после нагревания при $40\text{—}50^\circ$ в течение 6 часов получено 0,00105 моля ($5,2\%$) триметиламина и 5,12 г ($0,0161$ моля, $80,5\%$) соли VI (из ацетонитрила) в виде густой массы, которую не удалось закристаллизовать. Найдено $\%$: N 4,7; $\bar{J}$ 39,54. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{JN}$. Вычислено $\%$: N 4,4; $\bar{J}$ 40,3. ИК спектры солей VI и V совпадают.

Расщепление промежуточной соли V. Смесь 1,5 г ($0,005$ моля) соли и 0,6 г едкого натра в 2,4 мл воды нагревалась на масляной бане при температуре $110\text{—}120^\circ$. Добавлено еще 10 мл воды; нагревание продолжалось. Титрованием солянокислого раствора найдено 0,004 моля (80%) триметиламина. Часть солянокислого раствора отогнана. Из отгона количественным осаждением получено 1,2 г (54%) ди-2,4-динитрофенилгидразона диальдегида малоновой кислоты с т. пл. 295° .

Взаимодействие соли V с соляной кислотой. К раствору 14,4 г ($0,05$ моля) соли в 20 мл воды добавлено 2 мл концентрированной соляной кислоты; смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 9 часов. Затем вода отогнана. Отгон дал интенсивное красное окрашивание с раствором хлорного железа [7]. Из отгона количественным осаждением получено 6,67 г ($30,8\%$) ди-2,4-динитрофенилгидразона диальдегида малоновой кислоты с т. пл. 295° .

Из остатка в реакционной колбе получено 4,8 г ($51,2\%$) йодгидрата триметиламина с т. пл. 260° (из спирта); получен пикрат с т. пл. 215° .

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXVI. ՀԱՆՐԱՅԻՆԱԿՎ ԽՐԲԻՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՋՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոդվածում բերված են նոր տվյալներ եռաթխածնային շղթայում քլորի ատոմներ պարունակող աղերի հիմնային ճեղքման վերաբերյալ:

Ցույց է տրված, որ տրիմեթիլ(2,3-դիքլորալիլ)ամոնիում լոդիդի (I) և հիմքի 20%-ոց ջրային լուծույթի փոխազդման ժամանակ քլորի երկու ատոմներն էլ անցնում են իոնական վիճակի: Արդյունքում ստացվում են տրիմեթիլամին, պրոպիլալիլհիդ (անջատված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնի ձևով), ացետիլեն և մրջնաթթու:

Շարունակելով այս ուղղությամբ կատարվող աշխատանքները ցույց է տրված, որ տրիմեթիլ(2,3-դիքլորալիլ)ամոնիում բրոմիդի և տրիմեթիլ(3,3-դիքլորալիլ)ամոնիում լոդիդի (II) ճեղքման ռեակցիայում ջրային հիմքը նատրիումի էթիլատի էթանոլային լուծույթով կամ ուղղակի հիմքի էթանոլային լուծույթով փոխարինելը, ինչպես և պետք էր՝ սպասել, հանգեցնում է տրիմեթիլամինի և 1,1,3-տրիէթօքսիպրոպեն-2-ի գոյացման: Ստացված է նաև վերջինի հիդրոլիզի պրոպոկտը՝ մալոնաթթվի դիալիհիդը, որն անջատված է դի-2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնի ձևով:

I և II աղերի ու հիմքի մեթանոլային լուծույթի փոխազդմամբ ստացված է $C_8H_{18}O_2N$ բաղադրությամբ միկնուլն աղը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, Р. Б. Минасян, ДАН АрмССР, 39, 99 (1964).
2. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, Н. М. Давтян, ЖОрХ, 5, 867 (1969).
3. Н. М. Давтян, Г. Т. Мартirosян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 4, 556 (1968).
4. L. Claisen, Ber., 36, 3668 (1903).
5. M. Sletsinger, M. Tischer, U. S. 2,816, 109, Dec. 10, 1957 (C. A., 1958, 10221e).
6. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 34, 2, 75 (1962).
7. Beilstein, Org. Chemie 1, 765.
8. Howard R. Guest, Harry A. Stransbury, Jr. Brit. 779, 519, July 24, 1957 (C. A., 1958, 1209d-g).