ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 10, 1970

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.92+547.233.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXVII. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВУЮ ГРУППИРОВКУ НАРЯДУ С 1-АЛКОКСИ-2-БРОМЭТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

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

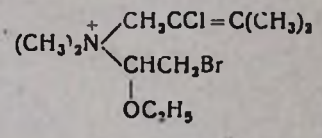
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 XII 1969

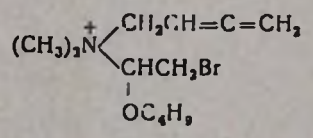
Установлена возможность участия в реакции перегруппировки-расщепления 2-хлор-3-метилбутен-2-ильной, бутадиен-2,3-ильной и пентадиен-2,4-ильной групп.
Библ. ссылок 8.

Ранее было показано, что участвующая в реакции перегруппировки-расщепления 2,3-непредельная группа может являться алкен-2-ильной [1,2], алкин-2-ильной и 3-хлоралкен-2-ильной [3].

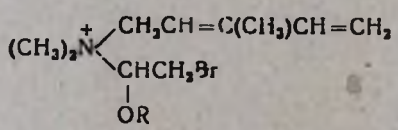
Интересно было выяснить не может ли эта группа являться 1,2-диеновой, 2,3-диеновой или 2,4-диеновой. С этой целью изучено щелочное расщепление солей I—IV.



I

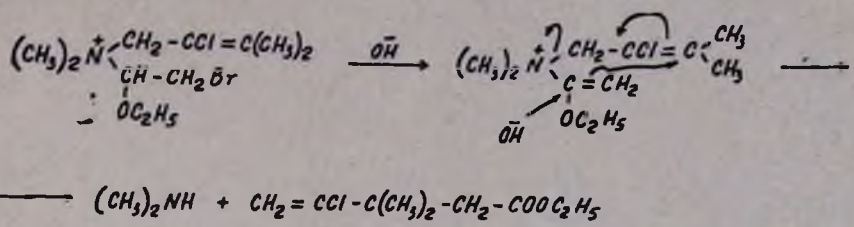


II



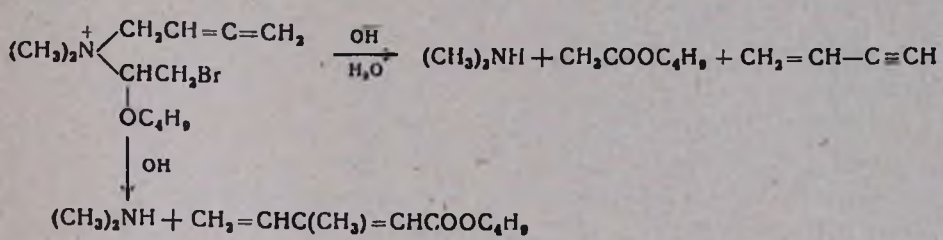
III. $R=C_2H_5$; IV $R=C_4H_9$.

Имеющуюся в соли I,2-хлор-3-метилбутен-2-ильную группу мы рассматривали как потенциальную 1,2-диеновую [4]. Однако наши ожидания не оправдались. Взаимодействие этой соли с водной щелочью привело к образованию диметиламина и этилового эфира 2,2-диметил-3-хлорбутен-3-карбоновой кислоты, т. е. к продуктам перегруппировки-расщепления без дегидрохлорирования:



$$\longrightarrow (CH_3)_2NH + CH_2=CCl-C(CH_3)_2-CH_2-COOC_2H_5$$

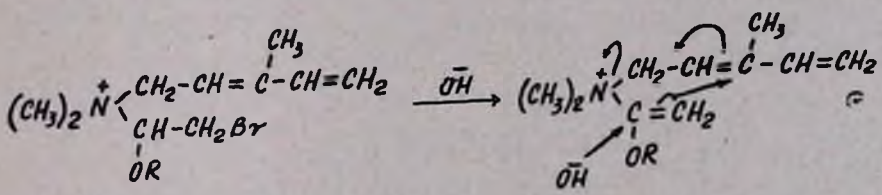
В случае соли II можно было бояться конкуренции со стороны реакции отщепления винилацетилена за счет бутадиен-2,3-ильной группы. Как известно, щелочное расщепление соли триметил(бутадиен-2,3-ил)аммония легко происходит уже при комнатной температуре [5]. Однако, несмотря на это, в результате взаимодействия с водной щелочью, наряду с винилацетиленом (30%) был получен и продукт перегруппировки-расщепления—бутиловый эфир 2-метилбутадиен-1,3-карбоновой кислоты (24%):



$$(CH_3)_2NH + CH_3COOC_4H_9 + CH_2=CH-C\equiv CH$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3=CHC(CH_3)=CHCOOC_4H_9$$

В результате взаимодействия с водной щелочью солей III и IV, как и следовало ожидать, были получены этиловый и соответственно бутиловый эфиры β,β-дивинилмасляной кислоты, т. е. продукты реакции перегруппировки-расщепления по шестичленному циклическому механизму, без участия второй двойной связи пентадиенильной группы.

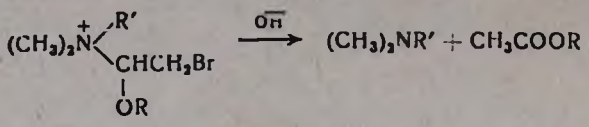


$$\longrightarrow (CH_3)_2NH + CH_2=CH-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-COOR$$

III $R = C_2H_5$

IV $R = C_4H_9$

Во всех случаях наряду с основным направлением реакции имеет место также и расщепление аммониевого комплекса на третичный амин и соответствующий эфир уксусной кислоты.



Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли I—IV получены медленным прикапыванием третичного амина к охлаждаемому до—5° раствору дибромэфира в сухом эфире (на 0,1 моля компонентов бралось 30 *мл* абс. эфира). Температуры плавления солей из-за их гигроскопичности определить не удалось.

Соли I, III и IV получаются в смеси с бромгидратом исходного амина.

Полученная смесь непосредственно вводилась в реакцию расщепления.

Диметил(2-хлор-3-метилбутен-2-ил)-, диметил(бутадиен-2,3-ил)-, и диметил(3-метилпентадиен-2,4-ил)амины получены по прописям [6,7,8].

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с трехкратным количеством 25%-ного водного раствора едкого кали (в случае соли I с четырехкратным) нагревалась на водяной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. В случае соли II к системе был присоединен газометр. Затем остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялись получающиеся в реакции сложные эфиры. Обратным титрованием солянокислых растворов определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой извлекались свободные амины, которые идентифицировались отсутствием депрессии температуры плавления проб смешения пикратов с известными образцами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 572 (1965).
2. *А. Т. Бабаян, Р. Б. Миносян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 23, 344 (1970).
3. *Р. Б. Минасян, М. Г. Инджикян А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 23, 240 (1970).
4. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян,* Изв. АН Арм. ССР, XII 15, 567 (1962).
5. *А. Т. Бабаян, Т. А. Азизян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 42 (1967).
6. *А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Н. Г. Вартанян,* ЖОХ, 30, 2213 (1960).
7. *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян,* Изв. АН Арм. ССР, 15, 231 (1962).
8. *Д. В. Григорян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян,* ЖОрХ, 4, 984 (1968).