ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXIII, № 12, 1970

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.92+547.233.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXIII. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-МЕТОКСИЭТИЛЬНУЮ ИЛИ 3-МЕТОКСИПРОПИЛЬНУЮ ГРУППУ

Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 2 XII 1969

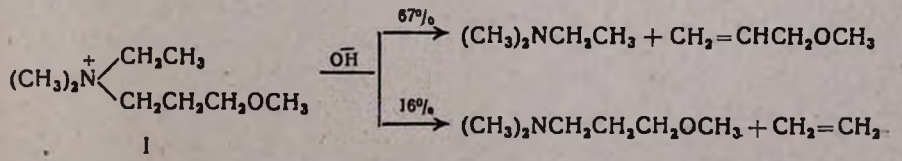
Показано, что метоксиметильный заместитель, находящийся в β-положении этильной группы четвертичной аммониевой соли, облегчает ее отщепление под действием водной щелочи. С помощью реакции перегруппировки-расщепления подтверждена возможность отщепления метилового спирта от β-метоксиэтильной группы четвертичной аммониевой соли в воднощелочной среде.

Библ. ссылок 7.

Ранее нами было показано, что метоксиметильный заместитель, находящийся в δ-положении β,γ-непредельной группы четвертичной аммониевой соли, облегчает ее отщепление под действием водной щелочи [1]. Обратное действие оказывает метоксильный заместитель в δ-положении β,γ-непредельной [2] и в β-положении этильной группы [3].

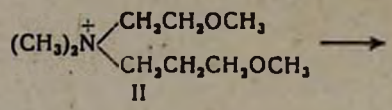
В связи со сказанным нам казалось интересным исследовать поведение по отношению к водной щелочи четвертичных аммониевых солей I и II, содержащих метоксиметильный заместитель в β-положении этильной группы.

Как и следовало ожидать, щелочное расщепление соли I, аналогично расщеплению хлористого диметилкротил(5-метоксипентен-2-ил)аммония, привело к предпочтительному отщеплению группы, содержащей метоксильный заместитель. Реакция протекает по схеме:

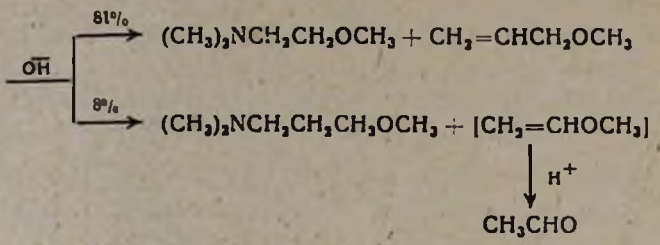


I

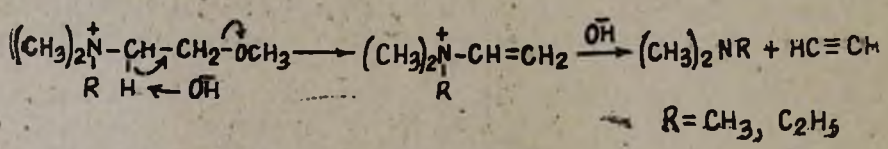
В соответствии с этим, при расщеплении соли II имело место почти исключительное отщепление замещенной пропильной группы:



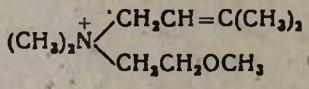
II



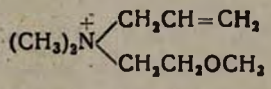
В одном из предыдущих сообщений было установлено, что при щелочном расщеплении хлористых солей триметил- и диметилэтил-2-метоксиэтиламмония наряду с другими продуктами получается ацетилен. Для его образования была предложена схема, включающая в себя отщепление метилового спирта от исходной четвертичной аммониевой соли с промежуточным образованием соли, содержащей винильную группу:



В настоящей работе мы попытались зафиксировать промежуточное образование винильной группы с помощью реакции перегруппировки-расщепления [4]. Для этого было изучено щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей III и IV.



III

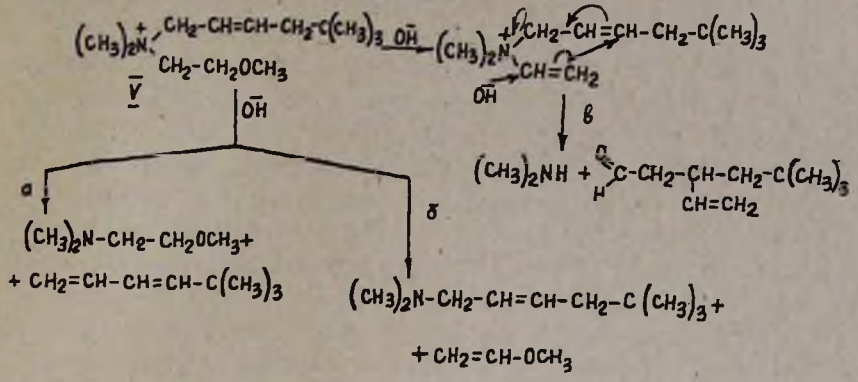


IV

Однако расщепление соли III привело к исключительному образованию продуктов отщепления 3-метилбутен-2-ильной группы. А из неаминных продуктов, полученных при расщеплении соли IV, нам удалось выделить лишь димер пропионового альдегида.

Отсюда следовало, что для осуществления желаемой реакции нужно иметь сравнительно инертную β,γ-непредельную группу. Мы остановили свой выбор на 5,5-диметилгексен-2-ильной группе, занимающей последнее место в ряду легкости щелочного отщепления β,γ-непредельных групп [5] и не подвергающейся прототропной изомеризации. И действительно, водношелочное расщепление соли V привело к образованию, наряду с продуктами отщепления, небольших количеств продуктов реак-

ции перегруппировки-расщепления—диметиламина и соответствующего альдегида. Взаимодействие соли V со щелочью происходит по схеме:



Таким образом, получены экспериментальные данные в пользу превращения в щелочной среде 2-метоксиэтильной группы четвертичной аммониевой соли в винильную группу.

Экспериментальная часть

1-Диметиламино-3-метоксипропан. Через 12 *г* (0,11 моля) хлористого 3-метоксипропана при охлаждении льдом пропущен ток сухого диметиламина до поглощения 10 *г* (0,22 моля). Колба плотно закрыта пробкой и оставлена стоять. Через неделю выпавший осадок хлористоводородной соли диметиламина отфильтрован, фильтрат подкислен соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Подщелачением солянокислого слоя получено 9,3 *г* (76%) 1-диметиламино-3-метоксипропана с т. кип. 120—121°/680 *мм*; d_4^{20} 0,7968; n_D^{20} 1,4090. MR_D найдено 36,30, вычислено 35,50. Найдено %: C 61,00; H 12,84; N 11,54. Вычислено %: C 61,54; H 12,81; N 11,96.

Четвертичные аммониевые соли I—II получены взаимодействием эквимолекулярных количеств 1-диметиламино-3-метоксипропана с соответствующими галоидными алкилами. В случае соли II потребовалось нагревание в течение недели в растворе ацетонитрила (на 0,1 моля компонентов бралось 10 *мл* ацетонитрила). Соли III—V получены взаимодействием эквимолекулярных количеств 1-диметиламино-2-метоксиэтана [6] с соответствующими галоидными алкилами.

Для I найдено %: $\overline{Br}$ 34,16; N 6,12. $C_8H_{20}\overline{Br}NO$. Вычислено %: $\overline{Br}$ 35,35; N 6,10.

Для II найдено %; $\overline{Cl}$ 16,39; N 6,54; $C_9H_{22}\overline{Cl}NO$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 16,78; N 6,61.

Для III найдено %: $\overline{Cl}$ 17,15; N 7,43. $C_{10}H_{22}\overline{Cl}NO$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 16,96; N 6,74.

Для IV найдено %: Br 35,55; N 6,37. $C_8H_{18}BrNO$. Вычислено %: Br 35,71; N 6,25.

Для V найдено %: Cl 13,97; N 5,69. $C_{12}H_{28}ClNO$. Вычислено %: Cl 14,12; N 5,60.

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь четвертичной аммониевой соли и двойного мольного количества 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и промывалкой, содержащими титрованный раствор соляной кислоты, и с газометром. Расщепление происходило в основном при температуре 110—130°. После окончания реакции от содержимого приемника нагреванием на водяной бане отгонялись низкокипящие неаминные продукты реакции. Растворимые в воде альдегиды осаждались из воды, отогнанной от солянокислого раствора приемника, в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. В случае соли II часть ацетальдегида отогналась с метилаллиловым эфиром, ее количество также было определено по 2,4-динитрофенилгидразону. В случае соли V неаминные продукты реакции экстрагировались эфиром из отгона. Обратным титрованием соединенных солянокислых растворов определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачением и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины, которые разделялись перегонкой. Количество диметиламина и диметилэтиламина определялось титрованием в отогнавшемся эфире. В случае соли IV для отделения диметиламина от диметилаллиламина к эфирному экстракту аминов было добавлено двойное мольное количество акрилонитрила и смесь была оставлена на трое суток. О количестве диметиламина судили по количеству образовавшегося диметил-2-цианэтиламина.

Расщепление бромистого диметилэтил-3-метоксипропил)аммония (I). Из 14,4 *г* (0,064 моля) соли получено 0,0527 моля амина. Из этого количества выделено 0,0427 моля (66,7%) диметилэтиламина с т. пл. пикрата 195°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 1,2 *г* (16%) 1-диметиламино-3-метоксипропана с т. кип. 120—121°/680 *мм*; n_D^{20} 1,4090. Получено 1,8 *г* (39%) метилаллилового эфира с т. кип. 38—39°/680 *мм*; n_D^{20} 1,3805 [7]. За время расщепления в газометре собралось 328 *мл* (в пересчете на нормальные условия) (22,8%) этилена (обесцвечивание бромной воды).

Расщепление хлористого диметил-(2-метоксиэтил)-(3-метоксипропил)аммония (II). Из 16,6 *г* (0,078 моля) соли получено 0,07 моля амина. Из этого количества выделено 6,5 *г* (80,9%) 1-диметиламино-2-метоксиэтана с т. кип. 97—98°/680 *мм* и т. пл. пикролоната 151°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 0,15 *г* (1,6%) 1-диметиламино-3-метоксипропана с т. кип. 120—121°/680 *мм*; n_D^{20} 1,4090. Получено 2,7 *г* (48,2%) метилаллилового эфира и 1,3 *г* (8%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетальдегида с т. пл. 145—146°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. В продуктах реакции обнаружены следы ацетилена.

Расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-2-метоксиэтиламмония (III). Из 17,1 *г* (0,082 моля) соли получено 0,077 моля амина. Из этого количества выделено 7,5 *г* (89,3%) 1-диметиламино-2-метоксиэтана с т. кип. 97—98°/680 *мм* и т. пл. пикролоната 151°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 3,7 *г* (66,3%) изопрена с т. кип. 33—34°/680 *мм*; n_D^{20} 1,4210 и т. пл. аддукта с малеиновым ангидридом 69°.

Расщепление бромистого диметилаллил-(2-метоксиэтил)аммония (IV). Из 20,2 *г* (0,09 моля) соли получено 0,072 моля амина. Из этого количества выделено 0,0307 моля (34,1%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 120°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 0,3456 моля (38,5%) диметиламина. Получено 1,3 *г* (10,4%) 2,4-динитрофенилгидразона димера пропионового альдегида с т. пл. 159—160°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образом. В реакционной колбе имело место образование большого количества смолы, которую выделить и очистить не удалось.

Расщепление хлористого диметил-(5,5-диметилгексен-2-ил)-2-метоксиэтиламмония (V). Из 29,5 *г* (0,12 моля) соли получено 0,102 моля амина. Из этого количества выделено 0,0172 моля (14,2%) диметиламина с т. пл. пикрата 156°, 7 *г* (52,2%) 1-диметиламино-2-метоксиэтана с т. кип. 97—98°/680 *мм*, т. пл. пикролоната 151° и 3,2 *г* (17,2%) 1-диметиламино-5,5-диметилгексена-2 с т. кип. 63—65°/16 *мм*; n_D^{20} 1,4350; т. пл. пикрата 118—119°. Твердые производные всех аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получено 2,4 *г* (9%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетальдегида с т. пл. 145—146°, 5,9 *г* (45%) 5,5-диметилгексадиена-1,3 с т. кип. 43—45°/105 *мм*; n_D^{20} 1,4450 [5] и 0,5 *г* (2,7%) 5,5-диметил-3-винилгексаналя с т. кип. 68—69°/8 *мм*; d_4^{20} 0,8398; n_D^{20} 1,4510. MR_D 49,94, вычислено 47,92. Найдено %: C 77,75; H 11,79. $C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: C 77,92; H 11,68. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и несопряженную альдегидную карбонильную группы (1648, 1728, 2722 и 3075 $см^{-1}$); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 103—104° (из спирта). В перегонной колбе осталось 2,8 *г* смолы. Найдено %: C 78,35; H 12,10.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXII. 2-ՄԵԹՕՔՍԻԷԹԻԼ- ԿԱՄ 3-ՄԵԹՕՔՍԻՊՐՕՊԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՑՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ժ. Գ. ԳԵՂԵԼՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

[1] Նախկինում ցույց էր տրված, որ չորրորդային ամոնիումային աղի β,γ-չհագեցած խմբի δ-դիրքում գտնվող մեթօքսիմեթիլ տեղակալիչը հեշտացնում է այդ խմբի պոկումը ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս։

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ այդ տեղակալիչը հեշտացնում է նաև էթիլ խմբի պոկումը, եթե այն գտնվում է նրա β-դիրքում։

Ուսումնասիրված է նաև β-մեթօքսիէթիլ խումբ պարունակող մի շարք չորրորդային ամոնիումային աղերի ճեղքումը (III և V) և վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի օգնությամբ հաստատված է ջրահիմնային միջավայրում չորրորդային ամոնիումային աղի β-մեթօքսիէթիլ խմբից մեթիլային սպիրտի պոկման հնարավորությունը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян,* ЖОХ, 31, 611 (1961).
2. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян,* ЖОХ, 33, 2181 (1963).
3. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян,* Изв. АН Арм. ССР, 18, 351 (1965).
4. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян,* ДАН Арм. ССР, 34, 75 (1962).
5. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян,* Изв. АН Арм. ССР, 18, 25 (1965).
6. Словарь орг. соед., т. II, стр. 601 (1949).
7. Словарь орг. соед., т. II, стр. 610 (1949).