ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 3, 1970

УДК 542.921+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXIX. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЛКИН-2-ИЛЬНУЮ ИЛИ 3-ХЛОРАЛКЕН-2-ИЛЬНУЮ ГРУППУ НАРЯДУ С 1-АЛКОКСИ-2-БРОМЭТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Р. Б. МИНАСЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН, Ф. С. КИНОЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

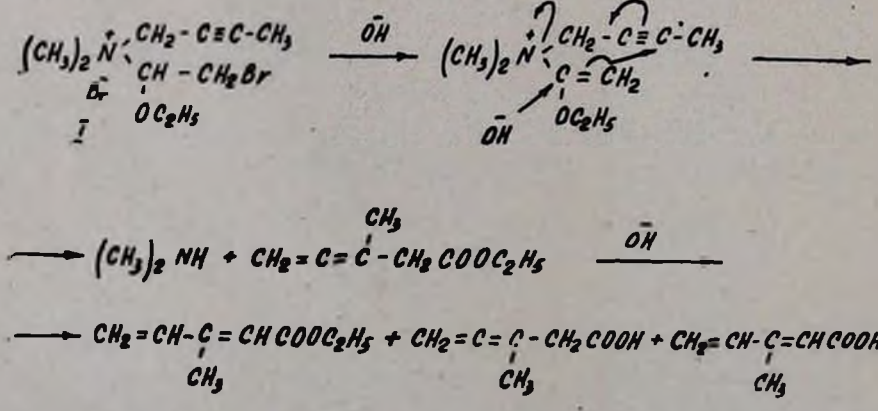
Поступило 23 VI 1969

Установлено, что алкин-2-ильная и 3-хлоралкен-2-ильная группы могут являться β,γ-непредельной группой, вступающей в реакцию перегруппировки-расщепления.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

В предыдущем сообщении нами изучалась реакция перегруппировки-расщепления четвертичных аммониевых солей с потенциальной винильной группой.

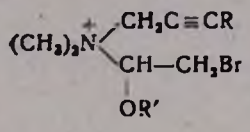
В настоящей работе установлено, что в качестве β,γ-непредельной группы в этой реакции может быть применена алкин-2-ильная. Так, при расщеплении бромистого диметилбутин-2-ил(1-этокси-2-бромэтил)аммония (I) были получены диметиламин (37%), трудноразделимая смесь этиловых эфиров 2-метилбутадиен-1,3- и 2-метилбутадиен-2,3-карбоновых кислот (10%) и смесь соответствующих свободных кислот (24%):



Как видно из схемы, в качестве первоначального продукта реакции перегруппировки-расщепления образуется сложный эфир с алле-

новой группировкой. Соединения с диеновой группировкой получаются в результате прототропной изомеризации этого продукта в условиях реакции.

Аналогичные результаты были получены и при щелочном расщеплении солей II—IV. Во всех случаях имело место образование продуктов реакции перегруппировки-расщепления с участием тройной связи и продуктов нуклеофильного замещения или гидратации [2]:

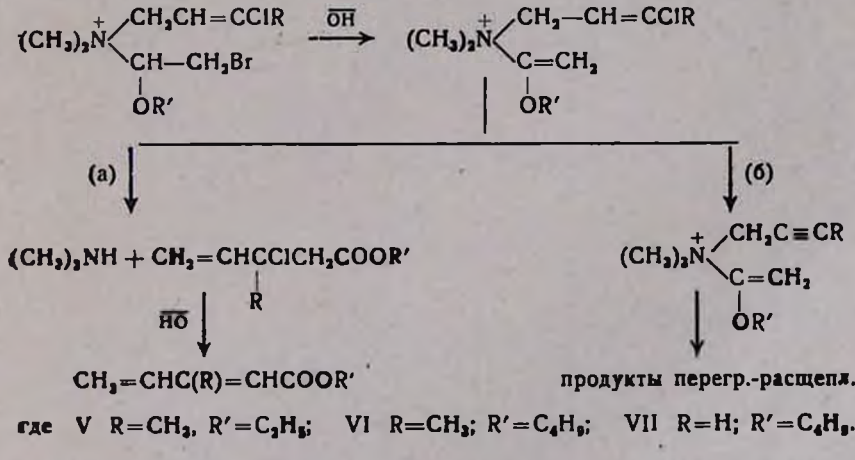


II $R=CH_3$; $R'=C_4H_9$; III $R=H$; $R'=C_4H_9$; IV $R=C_6H_5$; $R'=C_2H_5$

Интересно, что и в случае солей I и II не наблюдалось образования ощутимых количеств винилацетилена. Следовательно, бутин-2-ильная группа намного легче вовлекается в реакцию перегруппировки-расщепления, чем подвергается 1,4-отщеплению.

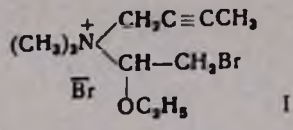
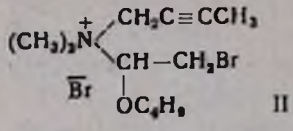
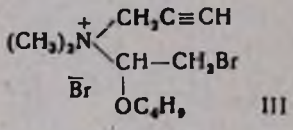
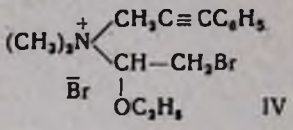
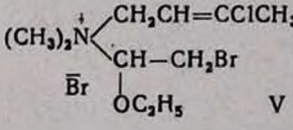
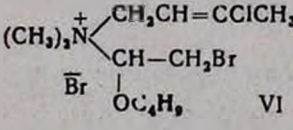
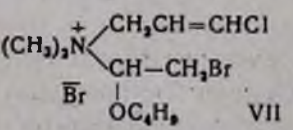
Исследования показали, что вступающая в реакцию перегруппировки-расщепления β,γ-непредельная группа может являться также 3-хлорбутен-2-ильной и 3-хлорпропен-2-ильной. Так, щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей V—VII также привело к образованию наряду с продуктами нуклеофильного замещения или гидратации продуктов реакции перегруппировки-расщепления.

Для протекания реакции перегруппировки-расщепления в солях с названными группами теоретически возможны две следующие схемы:



где V $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$; VI $R=CH_3$; $R'=C_4H_9$; VII $R=H$; $R'=C_4H_9$.

По схеме (а), сначала идет реакция перегруппировки-расщепления, затем дегидрохлорирование образовавшегося сложного эфира. Согласно же схеме (б), исходная четвертичная аммониевая соль сначала подвергается дегидрохлорированию с образованием ацетиленовой группировки, которая и вовлекается в реакцию перегруппировки-расщепления.

Исходные соединения	Ионный галоид. %, (N, %) найдено	вычислено	Продукт расщепления
 I	25,25 (4,74)	24,31 (4,25)	$(CH_3)_2NH$ $(CH_3)_2NCH_2C\equiv CCH_3$ $CH_2=C=C(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ $CH_2=CHC(CH_3)=CHCOOC_2H_5$ $CH_2=C=C(CH_3)CH_2COOH$ $CH_2=CHC(CH_3)=CHCOOH$
 II	21,21 (3,95)	22,40 (3,92)	$(CH_3)_2NH$ $(CH_3)_2NCH_2C\equiv CCH_3$ $CH_3COOC_4H_9$ $CH_2=C=C(CH_3)CH_2COOC_4H_9$ $CH_2=CHC(CH_3)=CHCOOC_4H_9$ $CH_2=C=C(CH_3)CH_2COOH$ $CH_2=CHC(CH_3)=CHCOOH$
 III	24,15 (4,55)	23,32 (4,08)	$(CH_3)_2NH$ $(CH_3)_2NCH_2C\equiv CH$ $CH_3COOC_4H_9$ $CH_2=C=CHCH_2COOC_4H_9$ $CH_2=CHCH=CHCOOC_4H_9$
 IV	21,87 (3,62)	20,46 (3,58)	$(CH_3)_2NH$ $(CH_3)_2NCH_2C\equiv CC_6H_5$ $CH_2=C=C(C_6H_5)CH_2COOC_2H_5$ $CH_2=CHC(C_6H_5)=CHCOOC_2H_5$ $CH_2=CHC(C_6H_5)=CHCOOH$
 V	22,64 (3,80)	21,88 (3,83)	$(CH_3)_2NH$ $(CH_3)_2NCH_2CH=CClCH_3$ $CH_2=C=C(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ $CH_2=CHC(CH_3)CHCOOC_2H_5$ $CH_2=C=C(CH_3)CH_2COOH$ $CH_2=CHC(CH_3)=CHCOOH$ $CH_3COOC_2H_5$
 VI	21,20 (3,45)	20,33 (3,55)	$(CH_3)_2NH$ $(CH_3)_2NCH_2CH=CClCH_3$ $CH_3COOC_4H_9$ $CH_2=C=C(CH_3)CH_2COOC_4H_9$ $CH_2=CHC(CH_3)=CHCOOC_4H_9$
 VII	21,00 (3,58)	21,08 (3,69)	$(CH_3)_2NH$ $(CH_3)_2NCH_2CH=CHCl$ $CH_3COOC_4H_9$ $CH_2=C=CHCH_2COOC_4H_9$ $CH_2=CHCH=CHCOOC_4H_9$ $CH_2=C=CHCH_2COOH$ $CH_2=CHCH=CHCOOH$

Таблица

Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	Анализ, %				Т. пл. пикрата, °С	Молекулярный вес	
				C		N				
				найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено титрованием	вычислено
37,7	—	—	—	—	—	—	—	156		
25,6	116—120/680	—	—	—	—	—	—	120		
10,4	72—74/20	$C_8H_{12}O_2$	1,4675	68,45	68,57	8,76	8,57			
24,2	102—103/10	$C_8H_8O_2$	1,5059	63,78	64,28	7,21	7,14		113,9	112
44,3	—	—	—	—	—	—	—	156		
32,0								120		
30,4	115—117/680	$C_8H_{12}O_2$	1,4001							
30,2	95—97/11	$C_{10}H_{16}O_2$	1,4840	70,82	71,42	9,65	9,52			
6,0	107—109/13	$C_8H_8O_2$	1,5059	64,61	64,28	8,08	7,14		113,1	112
22,7								156		
31,7								145—146		
34,5	115—117/680		1,4001							
29,0	108—109/20	$C_9H_{14}O_2$	1,4488	69,98	70,13	9,35	9,09			
33,5								156		
28,6	128—130/20									
28,6	154—157/55	$C_{13}H_{14}O_2$	1,5490	76,60	77,22	7,43	6,93			
7,7	185—190/10	$C_{11}H_{10}O_2$	—	75,25	75,85	5,53	5,74		171,3	174
37,0								156		
20,6	136—140/680							102	142	133,5
9,8	77—80/23	$C_8H_{12}O_2$	1,4675	68,51	68,57	8,76	8,57			
20,0	103—105/11	$C_8H_8O_2$	1,5059	64,18	64,28	7,09	7,14			
9,2									109,5	112
34,2								156		
39,7	136—140/680							102		
42,3	115—117/680	$C_8H_{12}O_2$	1,4001							
34,2	100—103/13	$C_{10}H_{16}O_2$	1,4840	71,13	71,42	9,49	9,52			
37,0								156		
32,0	118—122/680		1,4001					115—116		
32,5	115—117/680									
28,4	108—109/20	$C_9H_{14}O_2$	1,4410	69,75	70,13	8,98	9,09			
10,7	—	$C_8H_8O_2$	—	60,89	61,22	6,41	6,22	—	92	98

Если реакция протекает по схеме (б), то, как и в случае сходно построенных солей с тройной связью, нужно было ожидать образования смеси продуктов с алленовой и 1,3-диеновой группировками. В случае же протекания реакции по схеме (а), мы должны были иметь только продукты с сопряженной диеновой группировкой.

Как показали данные ИК спектра, на самом деле получается смесь продуктов. К сожалению, полученные экспериментальные данные не дают возможности судить о том, протекает ли реакция по схеме (а). Можно только с уверенностью сказать, что протекание реакции по схеме (б), хотя бы частично, имеет место.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены прикапыванием третичного амина к эквимолекулярному количеству бромэфира в сухом эфире (на 0,1 моля компонентов бралось 30 *мл* эфира) при —5°. Выход 70—75%. Температуры плавления солей из-за их гигроскопичности определить не удалось.

Диметилбутин-2-ил—[3], диметилпропаргил—[4], диметил-3-фенилпропаргил—[5] и диметил-3-хлорпропен-2-ил—[6] амины получены по прописям.

Реакция щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с 3-кратным (в случае солей, содержащих один атома галоида в радикалах) или 4-кратным (в случае солей, содержащих два атома галоида в радикалах) мольным количеством 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на кипящей водяной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. В опытах расщепления солей I, II, V и VI в систему был включен газометр. По окончании расщепления остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялись получающиеся в реакции сложные эфиры, бутилацетат и ненасыщенные сложные эфиры идентифицировались, как описано в предыдущем сообщении [2]. В ИК спектрах обнаружены частоты, свидетельствующие о наличии сопряженной и несопряженной сложноэфирной групп, сопряженных диеновой и алленовой группировок (935, 995, 1050, 1080, 1104, 1140, 1170, 1240—1250, 1475, 1600, 1630, 1660, 1730, 1950, 3026, 3058, 3070, 3100 $см^{-1}$). Обратным титрованием соединенных солянокислых растворов определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелочением и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Количество диметиламина определялось титрованием отогнавшегося эфира. При расщеплении соли III отделение диметиламина от диметилпропаргиламина проводилось по [1]. В опыте расщепления соли V для выделения этилацетата приемник не содержал кислоты. Перегнавшийся этилацетат вторично перегонялся, после чего

проводилась обычная обработка. В остатке в реакционной колбе титрованием определялось количество ионного галоида. Подкислением и экстрагированием эфиром извлекались свободные кислоты, которые идентифицировались с помощью ИК спектров, свидетельствующих о наличии незамещенной винильной группы, сопряженной и несопряженной карбоксильных групп, сопряженной диеновой и алленовой группировок (910, 930, 995, 1600, 1635, 1690, 1720, 1960, 3100, 3500 $см^{-1}$).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXIX. ԱԼԿԻՆ-2-ԻԼ ԿԱՄ 3-ՔԼՈՐԱԼԿԵՆ-2-ԻԼ- ԵՎ ՄԻԱՃԱՄԱՆԱԿ, 1-ԱԼԿՕՔՍԻ-2-ԲՐՈՄԷԹԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՋՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ռ. Բ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Տ. Ս. ՋԻՆՈՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Նախկինում ցույց է տրված, որ ալիլային տիպի խմբի հետ մեկտեղ 1-ալկօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերն ջրային հիմքի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի, առաջացնելով էսթերներ կամ համապատասխան կարբոնաթթուներ։

Կախված ալկիլ խմբերի դիրքից և տեղից ալիլային խմբի γ-դիրքում և եթերային խմբի սպիրտային ոադիկալից ստացվում են կամ էսթերներ կամ էլ նրանց համապատասխան չհագեցած կարբոնաթթուներ։

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ վերախմավորման-ճեղքման ռեակցիայում որպես β,γ-չհագեցած խումբ կարելի է հաջողությամբ կիրառել ալկին-2-իլ, 3-քլորբուտեն-2-իլ և 3-քլորպրոպեն-2-իլ խմբերը։

Նշված խմբերով չորրորդային ամոնիումային աղերի (I—VII) ջրա-հիմնային ճեղքումը բերում է վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի պրոդուկտների առաջացմանը։ II, III, VI և VII աղերի ճեղքումը ուղեկցվում է նաև նուկլեոֆիլ տեղակալման կամ հիդրատացման ռեակցիայով։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян*, Изв. АН АрмССР, **18**, 572 (1965)
2. *Р. Б. Минасян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабаян*. Арм. хим. ж., **23**, 234 (1970).
3. *А. Т. Бабаян. А. Г. Терзян*, ДАН АрмССР, **9**, 105 (1948).
4. *Н. М. Даврян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян*, ЖОрХ, **4**, 556 (1968).
5. *C. Mannich*, Ber., **66**, 418 (1933).
6. *А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Р. С. Гюли-Кевхян*, ЖОХ, **28**, 1259 (1958).