

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+547.233.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXIV. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИЛЬНУЮ ГРУППУ НАРЯДУ
 С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ВИНИЛЬНОЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР

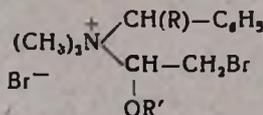
Поступило 9 X 1969

Установлено, что бензильная и α -метилбензильная группы вовлекаются в реакцию перегруппировки-расщепления по четырехчленному циклическому механизму. Библ. ссылок 1.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 1-алкокси-2-бромэтильную группу, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки-расщепления с образованием вторичных аминов и сложных эфиров или соответствующих кислот [1].

Интересно было выяснить, не может ли группа бензильного типа быть мигрирующей в реакции перегруппировки-расщепления.

Настоящая работа посвящена выяснению этого вопроса. Изучено щелочное расщепление бромистого диметилбензил-(1-бутоксн-2-бромэтил)-(I), бромистого диметил- α -метилбензил-(1-этоксн-2-бромэтил)-(II) и хлористого диметилбензил-(металлил)аммония (III).



I R=H, R'=C₄H₉, II R=CH₃, R'=C₂H₅

Расщепление соли I привело к образованию диметиламина, диметилбензиламина, бутилацетата и смолы. В случае же соли II наряду с диметиламином и диметил- α -метилбензиламином был получен сложный эфир, соответствующий, по данным элементарного анализа, продукту реакции перегруппировки-расщепления. Однако полученный

Щелочное расщепление бромистого диметил- α -метилбензил-(1-этокси-2-бромэтил)аммония (II). 18,7 г смеси, содержащей соль II, нагревалось на кипящей водяной бане с 8,3 г (0,147 моля) едкого кали в 25 мл воды в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. После расщепления остаток в реакционной колбе был экстрагирован эфиром. эфирный экстракт прибавлен к содержимому приемника, эфирный слой отделен. Перегонкой получено 1,5 г (0,00781 моля) этилового эфира 3-фенилмасляной кислоты с т. кип. 175—180°/3 мм; d_4^{20} 1,0828; n_D^{20} 1,5290; MR_D 54,68, вычислено 55,56. Найдено %: С 74,76; Н 8,67. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. ИК ν_{CH} аром. 3020. 3060; ν_{C-C} аром. 1600; $\nu_{C=O}$ 1730; монозамещ. бензол 710, 760, 1880, 1940. ν_{C-O} 1160, 1250 cm^{-1} .

Окислением эфира получена бензойная кислота.

В перегонной колбе осталось 1,1 г смолы. Найдено %: С 74,76; Н 8,67. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. Обратным титрованием соединенных солянокислых растворов получено 0,05125 моля амина. Подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой выделено 0,01672 моля диметиламина и 4,4 г (0,0295 моля) диметил- α -метилбензиламина с т. кип. 92—93°/28 мм; n_D^{20} 1,5058; т. пл. пикрата 135°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,09429 г-ат. ионного галоида.

Щелочное расщепление хлористого диметилбензилметаллил-аммония (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Расщепление происходило при температуре песочной бани 105—109°. Взято 4,8 г (0,0212 моля) соли и 2,4 г (0,042 моля) едкого кали в 7,2 мл воды. Перегонкой эфирного экстракта получено 0,6 г (17,4%) 2,2-диметил-3-фенилпропаналя с т. кип. 97—98°/5 мм; d_4^{20} 0,9848; n_D^{20} 0,5150; MR_D 49,50, вычислено 49,31. Найдено %: С 81,13; Н 8,55. $C_{11}H_{14}O$. Вычислено %: С 81,48; Н 8,64. ИК $\nu_{C=C}$ аром. 1580. 1605; $\nu_{C=O}$ 1720; монозамещ. бензол. 1802; 1880; 1945; ν_{CH} 2720; ν_{CH} аром. 3030; 3060; $\nu_{CH=CH}$, 3080 cm^{-1} . 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 122—123°.

Перегонкой солянокислого раствора и количественным осаждением из первых порций получено 0,5 г (6,9%) того же 2,4-динитрофенилгидразона. Суммарный выход альдегида 24,3%.

Титрованием получено 0,0205 моля амина. Из этого количества выделено 0,006 моля (28,3%) диметиламина с т. пл. пикрата 156°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 2,3 г (57,3%) продукта стивенсовской перегруппировки с т. кип. 108—112°/10 мм; d_4^{20} 0,9150; n_D^{20} 1,5130; MR_D 62,01, вычислено 61,99. ИК $\nu_{C=C}$ 1648; ν_{CH} , 3032; ν_{C-S} 1608; ν_{CH} аром. 3040 cm^{-1} . Пикрат, т. пл. 139—140°.

ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXIV. ՊՈՏՆԵՑԻԱՎ ՎԻՆԻԱՅԻՆ ԽՄԲԻ-ՉԵՏ ՄԵԿՏԵՂ ԲԵՆԶԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ
ԳԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ շԻՄԵԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄ

Մ. Շ. ԽԿՃԻԿՅԱՆ, Բ. Բ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլային խմբի հետ մեկտեղ 1-ալկ-
օքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերը
չրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղք-
ման ռեակցիայի, առաջացնելով երկրորդային ամիններ և էսթերներ, կամ
սրանց համապատասխան թթուները:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրվել, որ ալիլային տիպի խումբը
բենզիլ խմբով փոխարինելիս տեղի է ունենում վերախմբավորման-ճեղքման
ռեակցիա՝ քառանդամ ցիկլիկ մեխանիզմով: Ստացված պրոդուկտների կա-
ռուցվածքները հաստատվել են ՄՄՈ-ի և ԻՆ սպեկտրների միջոցով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минсян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, 18; 572 (1965).