

УДК 542.921+547.333+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXV. РЕАКЦИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ—РАСЩЕПЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ФУРФУРИЛЬНОЙ И ТИЕНИЛЬНОЙ ГРУПП

А. Т. БАБАЯН, М. Г. ИНДЖИҚЯН, Р. Б. МИНАСЯН и А. А. ГРИГОРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 9 X 1969

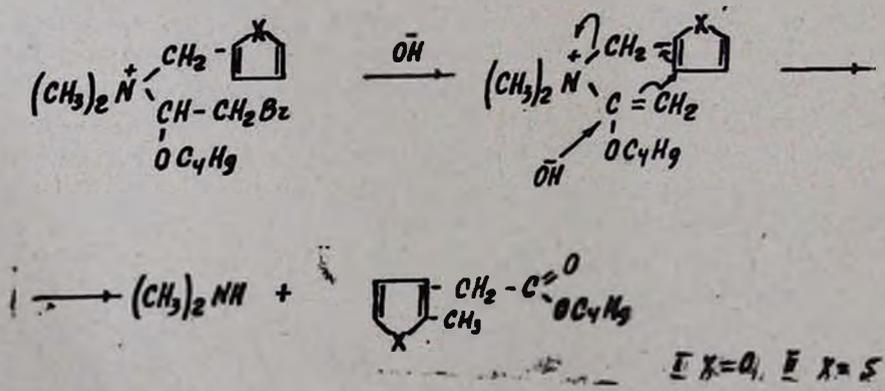
Установлено, что фурфурильная и тиенильная группы вовлекаются в реакцию перегруппировки-расщепления по шестичленному циклическому механизму, т. е. с участием ароматического кольца.

Библ. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с потенциальной винильной группой группу бензильного типа, подвергаются реакции перегруппировки-расщепления по четырехчленному циклическому механизму [1].

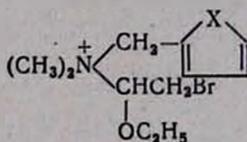
Нам казалось интересным выяснить, как будут вести себя в аналогичных условиях четвертичные аммониевые соли с фурфуриальной и тиенильной группами. Меньшая ароматичность кольца в этих соединениях делала возможным протекание реакции перегруппировки-расщепления и по шестичленному циклическому механизму [2].

Для проверки нами были синтезированы и подвергнуты воднощелочному расщеплению бромистый диметилфурил (1-бутоксидиметил-2-бромэтил)- и бромистый диметилтиенил (1-бутоксидиметил-2-бромэтил) аммоний (I и II). Действительно, в обоих случаях были получены продукты реакции: перегруппировки-расщепления, образовавшиеся по шестичленному циклическому механизму, т. е. с участием ароматического кольца.



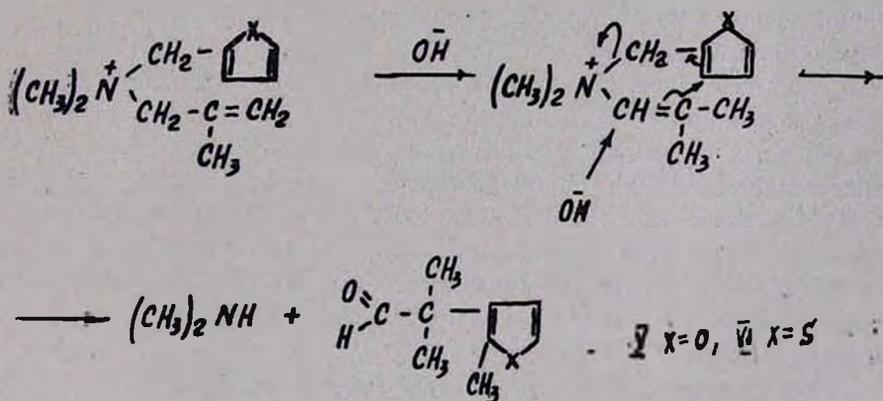
Одновременно имело место образование продуктов нуклеофильного замещения или гидратации у бутоксивинильной группы—бутилацетата и соответствующего третичного амина. Интересно, что при переходе от соли I к II выход продуктов перегруппировки-расщепления падает и соответственно возрастает выход продуктов нуклеофильного замещения или гидратации. Это связано, по-видимому, с большей ароматичностью тиофенового кольца, по сравнению с фурановым.

Аналогичные результаты получены и при расщеплении солей III и IV с той разницей, что в качестве продуктов реакции перегруппировки-расщепления были получены не эфиры, а продукты их гидролиза—свободные кислоты.

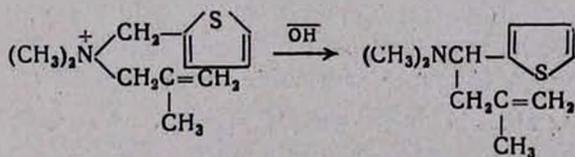


III, X=O; IV, X=S.

Картина не изменилась и при переходе к сходно построенным солям V и VI, содержащим металиальную группу в качестве потенциальной винильной группы. В обоих случаях был получен ненасыщенный альдегид, образовавшийся в результате реакции перегруппировки-расщепления с шестичленным циклическим переносом.



Во втором случае реакция сопровождалась перегруппировкой Стивенса.



Строение всех полученных соединений установлено с помощью данных ИК и ЯМР спектров.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли I—IV получены медленным приквашиванием эфирного раствора амина к дибромэфире (на 0,1 моля компонентов бралось 30 мл сухого эфира). Соли V и VI получены длительным стоянием эквимолекулярной смеси компонентов.

Для I найдено %: N 4,37, $\overline{\text{Br}}$ 21,05. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Br}_2$. Вычислено %: N 3,63, $\overline{\text{Br}}$ 20,77. Для II найдено %: N 3,60, $\overline{\text{Br}}$ 21,00. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NOSBr}_2$. Вычислено %: N 3,63, $\overline{\text{Br}}$ 19,95. Для III найдено %: N 4,20, $\overline{\text{Br}}$ 22,80. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Br}_2$. Вычислено %: N 3,92, $\overline{\text{Br}}$ 22,40. Для IV найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 21,00. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSBr}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 21,44. Для V найдено %: N 6,55, $\overline{\text{Cl}}$ 16,75. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NOCl}$. Вычислено %: N 6,49, $\overline{\text{Cl}}$ 16,47. Для VI найдено %: N 5,87, $\overline{\text{Cl}}$ 16,90. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NSCl}$. Вычислено %: N 6,04, $\overline{\text{Cl}}$ 15,33. Диметилфурфурил- и диметилтиениламины получены по прописям [3] и [4], соответственно.

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с 2-кратным (в случае солей V—VI) или 3-кратным (в случае солей I—IV) мольным количеством 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. Расщепление солей I—IV происходило на кипящей водяной бане, а солей V—VI—при 100—110°. 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 и альдегиды. 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. В остатке в реакционной колбе титрованием определялось количество ионного галоида. Подкислением и экстрагированием эфиром извлекались свободные кислоты.

Расщепление бромистого диметилфурфурил(1-бутокси-2-бромэтил)-аммония (1). Из 17,3 г (0,045 моля) соли получено 0,045 моля амина. Из этого количества выделено 0,0315 моля (70%) диметиламина с т. пл. пикрата 156° и 0,8 г (14,2%) диметилфурфуриламина с т. кип. 136—140°/680 мм; n_D^{20} 1,4678; т. пл. пикрата 96—97°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Перегонкой эфирного экстракта получено 0,7 г (13,3%) бутилацетата с т. кип. 115—117°/680 мм; n_D^{20} 1,4001, 4 г (45,3%) бутилового эфира 2-метил-3-фурфурилуксусной кислоты с т. кип. 117—120°/12 мм; d_4^{20} 0,9969; n_D^{20} 1,4615; MR_D найдено 53,66, вычислено 53,06. Найдено %: C 67,40; N 7,46. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$. Вычислено %: C 67,34; N 8,16. По дан-

ным ИК спектра, вещество содержит фурановое кольцо и сложноэфирную группировку (1100—1200, 1590, 1650, 1750, 3125 см^{-1}). Спектр ЯМР*: $\delta_{\text{CH}_2(1)}$ 2,16 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2(2)}$ 0,85 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ~ 1,43 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CO}}$ 3,30 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2\text{O}}$ 4,00 (триплет), $\delta_{\text{H}(3)}$ 7,24 (дублет), $\delta_{\text{H}(4)}$ 6,30 (дублет), $J_{\text{H}(3)-\text{H}(4)}$ 1,6 гц, $J_{\text{OCH}_2-\text{CH}_2}$ 6,7 гц.

В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,088 г-ат ионного галоида.

Расщепление бромистого диметилтиенил(1-бутоксид-2-бромэтил)аммония (II). Из 30,8 г (0,0768 моля) соли получено 0,072 моля амина. Из этого количества выделено 0,027 моля (35,1%) диметиламина с т. пл. пикрата 156° и 5,6 г (52%) диметилтениламина с т. кип. 70°/15 мм; n_D^{20} 1,5159 [5]. Перегонкой эфирного экстракта получено 3,9 г (43,7%) бутилацетата и 4,4 г (26,9%) бутилового эфира 2-метил-3-тиенилуксусной кислоты с т. кип. 128—130°/7 мм; d_4^{20} 1,0576; n_D^{20} 1,5018; M_{R_D} найдено 59,00, вычислено 58,77. Найдено %: С 62,00; Н 7,30. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: С 62,26; Н 7,54. По данным ИК спектра, вещество содержит тиофеновое кольцо и сложноэфирную группировку (1149—1166, 1636, 1728 см^{-1}). Спектр ЯМР: $\delta_{\text{CH}_2(1)}$ 2,52 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2(2)}$ 0,85 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ~ 1,43 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CO}}$ 3,43 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2\text{O}}$ 4,00 (триплет). $\delta_{\text{H}(3)}$ 6,90 и $\delta_{\text{H}(4)}$ 6,82 (АВ-система), $J_{\text{H}(3)-\text{H}(4)}$ 5,3 гц, $J_{\text{OCH}_2-\text{CH}_2}$ 6,1 гц. В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,15 г-ат ионного галоида. Подкислением получено 0,0048 моля (6,2%) уксусной кислоты.

Расщепление бромистого диметилфурфурил(1-этоксид-2-бромэтил)аммония (III). Из 25 г (0,07 моля) соли получено 0,0675 моля амина. Из этого количества выделено 0,063 моля (90%) диметиламина. В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,136 г-ат ионного галоида. Подкислением получено 7,3 г (74,3%) 3(2-метилфурил)уксусной кислоты с т. кип. 110°/3 мм; т. пл. 53° (из петролейного эфира). Найдено %: С 59,94; Н 6,41. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$. Вычислено %: С 60,03; Н 5,71. По данным ИК спектра, вещество содержит карбонильную группу и фурановое кольцо (1569, 1586, 1705, 3118—3400 см^{-1}). Спектр ЯМР: δ_{CH_2} 2,19 (синглет), δ_{CH} 3,29 (синглет), $\delta_{\text{H}(1)}$ 7,21 (дублет), $\delta_{\text{H}(2)}$ 6,25 (дублет), $\delta_{(\text{OH})}$ 12,15 (синглет), $J_{\text{H}(1)-\text{H}(2)}$ 2,0 гц.

Расщепление бромистого диметилтиенил(1-этоксид-2-бромэтил)аммония (IV). Из 27,2 г (0,08 моля) соли получено 0,0728 моля амина. Из этого количества выделено 0,0376 моля (47%) диметиламина и 5 г (45%) диметилтениламина. В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,152 г-ат ионного галоида. Подкислением получено 3,9 г (31,4%) 3(2-метилтиенил)уксусной кислоты с т. кип. 130°/3 мм; т. пл. 66—67°. Найдено

* Спектры ЯМР записаны на спектрометре „Perkin-Elmer R-12“ с рабочей частотой 60 МНЗ. В качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилан.

Авторы выражают признательность У. У. Утебаеву за снятие спектров и П. В. Петровскому за помощь в их интерпретации.

‰: С 53,42; Н 5,18. $C_7H_8SO_2$. Вычислено ‰: С 53,84; Н 5,12. По данным ИК спектра, вещество содержит карбонильную группу и дизамещенное тиофеновое кольцо (1600, 1690, 2700—3300, 2960 cm^{-1}). Спектр ЯМР: δ_{CH_2} 2,38 (синглет), δ_{CH} 3,48 (синглет) $\delta_{H(1)}$ 7,01 и $\delta_{H(2)}$ 6,92 (АВ-система), δ_{OH} 11,97 (синглет), $J_{H(1)-H(2)}$ 5,2 *гц*. Получено также 0,0064 моля (8‰) уксусной кислоты.

Расщепление хлористого диметилфурфурилметаллиаммония (V). Из 3,5 г (0,016 моля) соли получено 0,0114 моля амина. Из этого количества выделено 0,0101 моля (63,1‰) диметиламина. Перегонкой эфирного экстракта получено 1,2 г (49,9‰) 2-метил-3-фурфурил (α,α -диметил)этанала с т. кип. 84—85°/20 *мм*; d_4^{20} 0,9863; n_D^{20} 1,4770; MR_D найдено 43,56, вычислено 42,00. Найдено ‰: С 70,70; Н 7,28. $C_9H_{12}O_2$. Вычислено ‰: С 71,05; Н 7,89. По данным ИК спектра, вещество содержит фурановое кольцо и альдегидную группу (1602—1711, 1725, 2704, 3104, 3158 cm^{-1}). Спектр ЯМР: $\delta_{CH_2(1)}$ 2,16 (синглет) $\delta_{CH_2(2)}$ 1,34 (синглет), $\delta_{C=O}$ 9,21 (синглет), $\delta_{H(3)}$ 7,11 (дублет), $\delta_{H(4)}$ 6,13

(дублет), $J_{H(3)-H(4)}$ 1,6 *гц*. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 136—137°. Перегонкой солянокислого раствора до подщелочения и количественным осаждением из первых порций отгона получено 0,3 г (5,6‰) 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 136—137°. Суммарный выход альдегида 55,5‰.

Расщепление хлористого диметилтиенилметаллиаммония (VI). Из 13,9 г (0,06 моля) соли получено 0,054 моля амина. Из этого количества выделено 0,0234 моля (39‰) диметиламина, 1,2 г (14,2‰) диметилтиениламина и 4,1 г (35‰) продукта Стивенсовской перегруппировки с т. кип. 95°/6 *мм*; d_4^{20} 1,00; n_D^{20} 1,5230; MR_D найдено 59,56, вычислено 59,49. Найдено ‰: С 67,48; Н 8,70; N 7,30. $C_{11}H_{17}NS$. Вычислено ‰: С 67,69; Н 7,82; N 7,17. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную группу и тиофеновое кольцо (1600, 1640, 3060, 3090 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 126—127°. Найдено ‰: С 48,33; Н 5,34. $C_{17}H_{20}N_4O_7S$. Вычислено ‰: С 48,11; Н 4,95. Перегонкой эфирного экстракта получено 2,7 г (26,6‰) 2-метил-3-тиенил (α,α -диметил)этанала с т. кип. 81—82°/4 *мм*; d_4^{20} 1,0785; n_D^{20} 1,5298; MR_D найдено 48,10, вычислено 47,89. Найдено ‰: С 64,09; Н 7,64. $C_9O_{12}O_6$. Вычислено ‰: С 64,28; Н 7,14. По данным ИК спектра, вещество содержит альдегидную группу и тиофеновое кольцо (1600, 1720, 3060 cm^{-1}). Спектр ЯМР: $\delta_{CH_2(2)}$ 1,37 (синглет), $\delta_{CH_2(1)}$ 2,27 (синглет), $\delta_{C=O}$ 9,36 (синглет). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147—

148°. Найдено ‰: N 16,50. $C_{15}H_{16}N_4O_4S$. Вычислено ‰: N 16,09. Из солянокислого раствора обработкой, аналогично предыдущей, получено 2,1 г (10‰) 2,4-динитрофенилгидразона 2-метил-3-тиенил (α,α -диметил)этанала. Суммарный выход альдегида 36,3‰.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXV. ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՄԱՆ-ՃԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ՝ ՅՈՒՐՑՈՒՐԻՎ Լ ԹԻՆԵՆԻՎ ԽՄԲԵՐԻ
ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Բ. ԲԱՐԱՑԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Ռ. Բ. ՄՈՆԱՍՑԱՆ Լ Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՑԱՆ

Ա մ փ ո վ ի ու մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ պոտենցիալ վինիլային խմբի հետ միասին բենզիլային խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերը ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի, շորս անդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ֆուրֆուրիլ և թիենիլ խմբեր պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերը ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի արմատիկ օղակի մասնակցությամբ՝ վեցանդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով:

Ստացված պրոդուկտների կառուցվածքները հաստատված են ԻԿ - և ՄՄՈՒ-սպեկտրների միջոցով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 23, 344 (1970).
2. А. Т. Babayan, М. Н. Indjikyap, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
3. E. L. Eliel, P. E. Peckham, J. Am. Chem. Soc., 72, 1209 (1950).
4. W. Herz, K. Dittmer, S. J. Cristol, J. Am. Chem. Soc., 69, 1698 (1947).
5. H. D. Hartough, S. L. Meisel, E. Kofst, J. W. Schlick, J. Am. Chem. Soc., 70, 4013 (1948).