

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921 + 547.333 + 547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXX. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ
 СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИАНМЕТИЛЬНУЮ ИЛИ
 АМИДМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. Т. БАБАЯН, А. А. ГРИГОРЯН, К. П. КИРАМИДЖЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 25 VII 1969

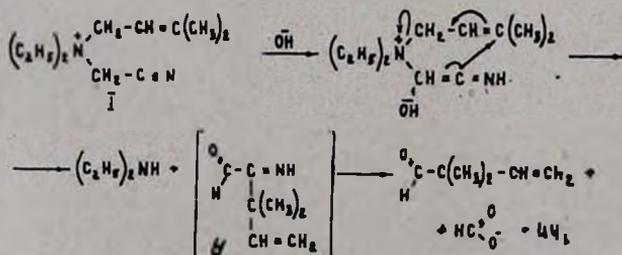
Показано, что цианметильная группа может служить в качестве потенциальной винильной группы в реакции перегруппировки-расщепления. Взаимодействием с по-рошкообразным едким кали аммониевых солей, содержащих группу аллильного типа, получен ряд аминок амидов, образовавшихся в результате перегруппировки Стивенса с инверсией аллильной группы.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие, наряду с группой аллильного типа, потенциальную винильную группу, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки-расщепления [1].

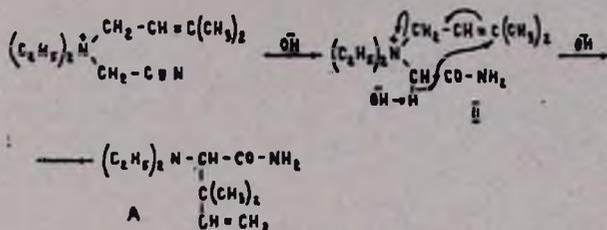
В настоящей работе установлено, что в качестве потенциальной винильной группы в этой реакции может быть применена цианметильная.

Так, щелочное расщепление хлористого диэтил(γ,γ-диметилаллил)-цианметиламмония (I) привело к образованию, наряду с продуктами отщепления, 2,2-диметилбутен-3-оля (19%) и диэтиламина (30%) по схеме:



Из продуктов расщепления соли I было выделено также небольшое количество (5%) высококипящего амина А, являющегося, по данным

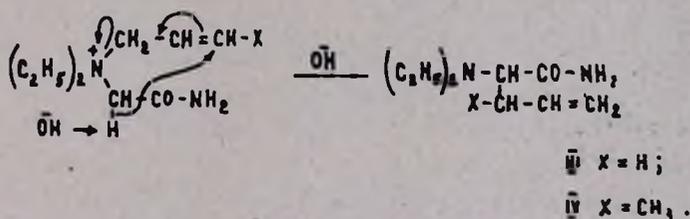
элементарного анализа и ИК спектра, продуктом Стивенсовской перегруппировки по пятичленному циклическому механизму соли II, промежуточно образовавшейся в результате гидролиза соли I:



Наличие незамещенной амидной группировки в А подтверждено превращением в нитрил при перегонке над пятиокисью фосфора.

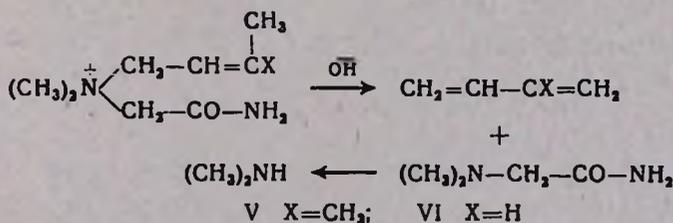
Тот же А примерно с равным выходом был получен при щелочном расщеплении специально синтезированной соли II. Опыты показали, что при проведении расщепления соли II под действием порошкообразного едкого кали в присутствии нескольких капель спирта [2] выход А достигает 76%.

Аналогично, взаимодействием с порошкообразным едким кали солей III и IV были получены соответствующие аминокамиды с выходами 71 и 67%, соответственно:



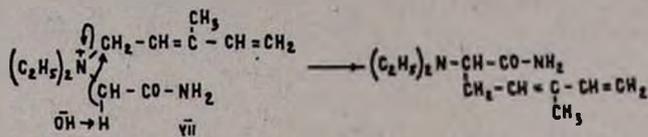
В продуктах расщепления солей II—IV было обнаружено также небольшое количество (6—10%) диэтиламина, образовавшегося, по-видимому, в результате протекания реакции отщепления (в случае солей II и IV) или нуклеофильного замещения (в случае соли III).

При переходе к диметиламмониевым аналогам солей II и IV выход продуктов перегруппировки резко падает и соответственно поднимается выход продуктов отщепления—диметиламина и соответствующего диена.



Исследовалось также взаимодействие с порошкообразным едким кали соли VII, приведшее к образованию продукта перегруппировки, со-

держашего, по данным ИК спектра, сопряженную диеновую группировку. Последнее могло иметь место при протекании реакции по трехчленному механизму.



Экспериментальная часть

Соль I получена прикапыванием к раствору третичного амина эквивалентного количества хлорацетонитрила в эфире при комнатной температуре, соли II—VII—кипячением на водяной бане смеси эквивалентных количеств третичного амина и хлорацетамида в диметилформамиде. Об окончании реакции судили по данным титрования.

Для I найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,12. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 16,39.

Для II найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 15,13; N 12,40. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 15,14; N 11,94.

Для III найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,34; N 13,98. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,19; N 13,55.

Для IV найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 15,85; N 13,09. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 16,09; N 12,69.

Для V найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,50; N 14,48. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 17,13; N 13,55.

Для VI найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 18,78; N 14,54. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 18,44; N 15,31.

Для VII найдено %: $\bar{\text{Cl}}$ 14,70; N 11,41. $\text{C}_{12}\text{N}_3\text{N}_2\text{O}\bar{\text{Cl}}$. Вычислено %: $\bar{\text{Cl}}$ 14,40; N 11,35.

Воднощелочное расщепление хлористого диэтил(γ,γ-диметилаллил)-циаментаммония (I). Смесь 21,6 г (0,1 моля) соли и 16,8 г едкого кали в 50 мл воды нагревалась при температуре 100—110°. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Верхний слой отгона отделен, высушен и перегнан. Получено 2,1 г (30,8%) изопрена с т. кип. 30—40° (680 мм); n_D^{20} 1,4170. Аддукт с малеиновым ангидридом плавится при 69—70° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено также 1,1 г (11,2%) 2,2-диметилбутен-3-аля [3] с т. кип. 96—98°/680 мм; n_D^{20} 1,4062. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную и альдегидную группировки (1720 и 3090 cm^{-1}). Семикарбазон, т. пл. 158—159°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 130—131°.

Найдено %: N 20,27. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено %: N 20,14.

Отгонкой воды от солянокислого раствора и осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина получено 2,4 г (8%) 2,4-динитрофенилгидразона 2,2-диметилбутен-3-оля с т. пл. 130—131°. Общий выход 2,2-диметилбутен-3-оля 19,2%. Обратным титрованием солянокислого раствора получено 0,146 моля амина. Подщелочением выделено 2,2 г (30%) диэтиламина с т. пл. оксалата 213° и 1,6 г (11,4%) диметил- γ,γ -диметилаллиламина с т. кип. 68—72°/11 мм; т. пл. пикрата 101°. Твердые производные обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получен также 1 г (5%) амида 3,3-диметил-4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 147°/5 мм. Найдено % С 66,61; Н 11,32; N 13,82. $C_{11}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 66,66; Н 11,66; N 14,19. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную группу и концевую винильную группировку (1670, 3090 и 3190 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 157°. Найдено %: С 47,77; Н 5,87; N 16,44. $C_{17}H_{25}N_5O_8$. Вычислено %: С 47,77; Н 5,85; N 16,39.

Из остатка в реакционной колбе подкислением, экстрагированием эфиром, удалением эфира и титрованием остатка получено 0,007 моля (7%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы.

Общее описание реакции расщепления под действием порошкообразного едкого кали. К тщательно перемешанной смеси четвертичной аммониевой соли и двойного мольного количества порошкообразного едкого кали добавлялся 1 мл метилового спирта. Затем смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5 часов, после чего экстрагировалась эфиром. Перегонкой эфирного экстракта выделялись образующиеся в реакции аминокамиды, представляющие собой воскообразную массу. В отогнавшемся эфире титрованием определялось количество вторичного амина, который идентифицировался по т. пл. твердого производного. В случае солей V и VI летучие амины улавливались титрованным раствором соляной кислоты и извлекались подщелочением. При расщеплении соли V над солянокислым раствором собрался изопрен, который был перегнан в бензольный раствор малеинового ангидрида. О его количестве судили по аддукту. Образующийся при расщеплении соли VI бутадиеп улавливался в змеевиковом приемнике, охлаждаемом до -50° .

Расщепление хлористого диэтил(γ,γ -диметилаллил)амидометиламмония (II). Из 4,7 г (0,02 моля) соли получено 3 г (75,9%) амида 3,3-диметил-4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 149°/6 мм (т. пл. пикрата 157°), не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом аминок амида, полученного при щелочном расщеплении соли I.

Преобразование амида 3,3-диметил-4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты в нитрил. 3,9 г (0,02 моля) аминок амида было тщательно перемешано с 2,8 г пятиокиси фосфора и подвергнуто сухой перегонке в вакууме. При постоянном нагревании реакционной смеси на песочной бане вакуум был постепенно увеличен от 150 до 20 мм остаточного давления. Получено 1,2 г нитрила с т. кип. 60—65°/30 мм. По данным ИК спектра, веще-

ство содержит нитрильную и концевую винильную группировки (2221 и 3090 см^{-1}).

Расщепление хлористого диэтилаллиламидометиламмония (III). Из 22,3 г (0,108 моля) соли получено 13 г (71%) амида 4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 122—128°/8 мм. Найдено %: С 63,52; Н 10,57; N 16,86. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 63,07; Н 10,58; N 16,47. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную и концевую винильную группировки (1690, 3090 и 3200 см^{-1}). Пикрат, т. пл. 132—133°. Найдено %: С 45,13; Н 5,62; N 17,70. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено %: С 45,11; Н 5,53; N 17,54.

Получено также 0,006 моля (5,5%) диэтиламина с т. пл. оксалата 210°. Перегонкой 4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты над пятиокисью фосфора получен нитрил 4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты. По данным ИК спектра, вещество содержит нитрильную и концевую винильную группировки (1645, 2240 и 3090 см^{-1}).

Расщепление хлористого диэтилкротиламидометиламмония (IV) Из 8,8 г (0,04 моля) соли получено 4,9 г (67,1%) амида 3-метил-4-диэтиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 140°/6 мм. Найдено %: С 65,23; Н 10,90; N 14,91. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 65,21; Н 10,86; N 15,21. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную и концевую винильную группировки (3090 и 3210 см^{-1}). Пикрат, т. пл. 192—193°. Найдено %: С 46,36; Н 5,70; N 16,92. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено %: С 46,48; Н 5,56; N 16,93. Получено также 0,004 моля (10%) диэтиламина с т. пл. оксалата 212°.

Расщепление хлористого диметил(γ,γ-диметилалил)амидометиламмония (V). Из 10,3 г (0,05 моля) соли получено 1,1 г (12,8%) амида 3,3-диметил-4-диметиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 126—127°/1 мм. Найдено %: С 64,59; Н 8,32; N 16,37. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 63,52; Н 8,58; N 16,47. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную и концевую винильную группировки (1670, 3090 и 3190 см^{-1}). Пикрат, т. пл. 160°. Найдено %: N 17,00. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено %: N 17,29.

Получено также 0,025 моля (71%) диметиламина с т. пл. пикрата 157°, 1,8 г (52,9%) изопрена с т. кип. 30—35° (680 мм) и т. пл. аддукта с малениновым ангидридом 70°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диметилкротиламидометиламмония (VI). Из 7,15 г (0,037 моля) соли получено 0,6 г (10,5%) амида 4-метиламинопентен-1-овой кислоты с т. кип. 120°/8 мм. Найдено %: С 64,34; Н 6,47; N 17,60. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 64,00; Н 6,66; N 17,94. По данным ИК спектра, вещество содержит первичную амидную и концевую винильную группировки (1650, 3090 и 3170 см^{-1}). Пикрат, т. пл. 161—162°. Найдено %: С 43,37; Н 5,16; N 17,99. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено %: С 43,68; Н 4,93; N 18,18.

Получено также 0,027 моля (73%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 1,3 г (67,5%) бутадиена, образующего тетрабромид с т. пл. 117°.

не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диэтил(3-метилпентадиен-2,4-ил)амидометиламмония (VII). Из 8,6 г (0,035 моля) соли получено 3,7 г (50,6%) аминоконида с т. кип. 148—150°/5 мм. Найдено %: С 68,55; Н 10,50; N 13,55. $C_{12}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 68,57; Н 10,70; N 13,13. По данным ИК спектра, вещество содержит амидную, концевую, винильную и сопряженную диеновую группировки (1600, 1660, 3090 и 3170 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 163—164°. Найдено %: С 49,12; Н 6,01; N 16,65. $C_{18}H_{25}N_5O_8$. Вычислено %: С 49,20; Н 5,69; N 15,94.

Получено также 0,0028 моля (8%) диэтиламина с т. пл. оксалата 213°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXX. ՑԻԱՆՄԵԹԻՎԱՅԻՆ ԿԱՄ ԱՄԻՄԱՄԵԹԻՎԱՅԻՆ ԿՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԿԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Պ. ՔԻՐԱՄԻՋՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՃԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլային խումբ պարունակող շորորդային ամոնիումային աղերը, որոնք ի վիճակի են ռեակցիայի ընթացքում առաջացնել նաև α, β -չհագեցած խումբ, շրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման, նշված երկու խմբերի հաշվին առաջացնելով կարբոնիլային միացություն:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայում որպես պոտենցիալ α, β -չհագեցած խումբ կարող է հանդես գալ ցիանմեթիլային խումբը:

Ցույց է տրված նաև, որ ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամիդամեթիլամոնիումային աղերը փոշիացրած կծու կալիումի հետ փոխազդելիս առաջացնում են ստիվենայան վերախմբավորման արգասիք հանդիսացող ամինամիդներ, ընդորոժում կատարվում է ալիլային խմբի շրջում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. T. Babayan, M. H. Yndjikian, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
2. A. T. Бабалян, М. Г. Инджикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 411 (1957).
3. Adkins, Folkers, J. Am. Chem. Soc., 53, 1423 (1931).