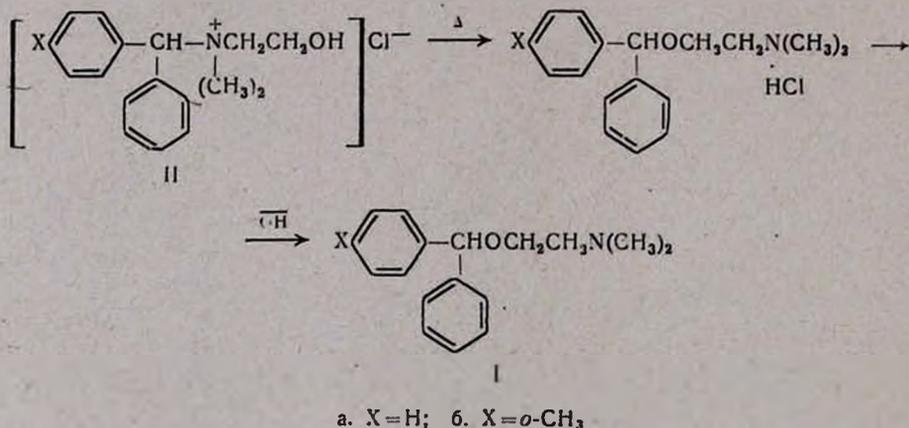


О РЕАКЦИИ β-ГИДРОКСИЭТИЛБЕНЗГИДРИЛ- И
 β-ГИДРОКСИЭТИЛ-*o*-МЕТИЛБЕНЗГИДРИЛДИМЕТИЛ-
 АММОНИЙ ХЛОРИДОВ

Реакция получения бензгидриловых аминоэфиров нагреванием четвертичных аммониевых солей аминоспиртов и бензгидрилхлоридов описана [1] и применена [2], однако сведений о ее механизме и промежуточных продуктах, образующихся при ней, нет.

С целью выяснения этого вопроса нами получены диметиламиноэтиловые эфиры I бензгидрола и *o*-метилбензгидрола нагреванием соответствующих четвертичных аммониевых солей II



На основании данных хроматографии и встречного синтеза установлено, что наряду с основными продуктами I образуются бензгидрилхлориды, дибензгидриловые эфиры, бензгидролы, а также диметиламиноэтанол, тетрафенилэтан (при X = H) и *бис*-диметиламиноэтиловый эфир [8] (при X = *o*-CH₃).

Для объяснения хода реакции мы учитывали способность некоторых типов четвертичных аммониевых солей с легкостью обменивать один из радикалов аммония на водород гидроксильной группы спиртов [3], а также данные работ по механизму образования простых эфиров при этой реакции [4].

Результаты проведенной нами работы приводят к выводу, что здесь также промежуточным соединением является оксониевый комплекс III

Для $X=o\text{-CH}_3$, т. пл. $120\text{--}121^\circ$. Лит. данные $116\text{--}120^\circ$ [1]. $R_f = 0,70\text{--}0,75$.

Найдено %: \overline{C}_I 12,27. $[C_{18}H_{24}NO] \overline{C}_I$. Вычислено %: \overline{C}_I 11,93.

Из продукта кислой обработки получено и идентифицировано: для $X=H$ $30\text{--}38\%$ бензгидрилхлорида с т. кип. $118\text{--}120^\circ/1$ мм; $R_f = 0,96$; для $X=o\text{-CH}_3$, $10\text{--}20\%$ *o*-метилбензгидрилхлорида с т. кип. $135\text{--}136^\circ/1$ мм; $R_f = 0,94$ [силикагель—гипс, эфир—петролейный эфир, 24:16, п. ф. (B)] проявитель—пары йода, пятна окрашены в розовый цвет.

Из остатка после вакуум-перегонки выделены дибензгидриловые эфиры: для $X=H$ $15\text{--}20\%$; т. пл. $108\text{--}109^\circ$ из абс. спирта. Лит. данные $109\text{--}110^\circ$ [6]. Найдено %: C 89,35; H 6,11. $C_{28}H_{28}O$. Вычислено %: C 89,10; H 6,32, $R_f = 0,91$ п. ф. (B). Для $X=o\text{-CH}_3$, $1\text{--}2,5\%$; т. пл. $90\text{--}92^\circ$; $R_f = 0,92\text{--}0,93$. Найдено %: C 88,41; H 6,85. $C_{28}H_{26}O$. Вычислено %: C 88,82; H 6,92.

На хроматограмме обнаружены бензгидролы: $X=H$. $R_f = 0,85$ п. ф. (B); $X=o\text{-CH}_3$, $R_f = 0,87$. В той же фазе проявляется 1,1,2,2-тетрафенилэтан ($X=H$) $R_f = 0,97\text{--}0,98$.

Дибензгидриловые эфиры [6], тетрафенилэтан [7] и *бис*-диметиламиноэтиловый эфир [8] синтезированы встречно. В качестве контрольных веществ использованы исходные бензгидролы, бензгидрилхлориды и диметиламиноэтанол.

Добавлением к воднокислому слою насыщенного раствора поташа выделены аминоэфиры I.

Для $X=H$ выход $43,9\%$, считая на взятую четвертичную аммониевую соль; т. кип. $149\text{--}151^\circ/1$ мм; d_4^{20} 1,043; n_D^{20} 1,5492; $R_f = 0,57$ п. ф. (A). Лит. данные т. кип. $152\text{--}154^\circ/3$ мм [5]. Найдено %: N 5,20. $C_{17}H_{21}NO$. Вычислено %: N 5,40.

Для $X=o\text{-CH}_3$, выход 61,8; т. кип. $157\text{--}158^\circ/1$ мм; $R_f = 0,55$. Лит. данные т. кип. $195^\circ/12$ мм [1]. d_4^{20} 1,008; n_D^{20} 1,5460. Найдено %: N 5,15. $C_{18}H_{23}NO$. Вычислено %: N 5,20.

При перегруппировке β -гидроксиэтилбензгидрилдиметиламмоний хлоридов получено также $4,5\text{--}9\%$ диметиламиноэтанола; т. кип. $35\text{--}40^\circ/1$ мм; $R_f = 0,35$ п. ф. (A). d_4^{20} 0,8840; n_D^{20} 1,4272. Найдено %: N 15,56. $C_4H_{11}NO$. Вычислено %: N 15,71.

Диметиламиноэтанол d_4^{20} 0,8754; n_D^{20} 1,4262. $R_f = 0,34\text{--}0,35$. При $X=o\text{-CH}_3$, на хроматограмме проявлен *бис*-диметиламиноэтиловый эфир. $R_f = 0,15\text{--}0,20$ п. ф. (A).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *N. V. Klinkklijke*, Брит. пат. 683.483 (1952) [С. А., 48, 728b (1954)]; *N. W. Morren*, Брит. пат. 722.009 (1955); [С. А., 50, 2674 (1956)]; *A. F. Harms, N. Nauta*, *J. Med. Pharm. Chem.*, 2, 1, 57 (1960).
2. *О. Л. Мнджоян, Н. М. Морозова*, Изв. АН Арм. ССР, XV, 6, 553 (1962); XVI, 3, 271 (1963); *А. А. Гамбруян, Н. А. Бабиан, О. Л. Мнджоян* и др., Арм. хим. ж., 24, 900 (1971).
3. *В. М. Родионов*, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 45, 109 (1929); *Порай-Кошиц Труды Ленинградского химико-технологического института*, вып. 1, (1934).
4. *Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, В. М. Родионов*, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 228 (1948); *В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов*, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 311 (1949).
5. *G. Rievescul*, Пат. США, 2.567.351 (1951), С. А., 46, 4571 (1952).
6. *A. Oddo*, *G.*, 37, II, 362 [Bellst., 6, 679].
7. *H. Bilz*, *B.*, 26, 1953 (1893).
8. *A. Marxer, K. Miescher*, *Helv. Chem. Acta*, 34, 924—31 (1951) [С. А., 46, 897b].

Н. А. БАБИАН,
А. А. ГАМБУРЯН,
Д. Х. ШААПУНИ,
О. Л. МНДЖОЯН

Институт тонкой органической химии
им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 8 XII 1971