ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 7, 1973

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.921+547.333.4

ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ α-ЭТИЛАЛЛИЛЬНУЮ ГРУППУ НАРЯДУ С БУТИН-2-ИЛЬНОЙ ИЛИ α-МЕТИЛКРОТИЛЬНУЮ ГРУППУ НАРЯДУ С ПРОПАРГИЛЬНОЙ

Р. А. АЙВАЗОВА, Р. А. ХАЧАТРЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

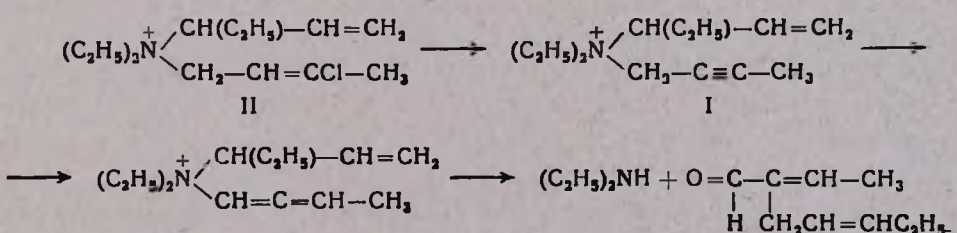
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 I 1973

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа пропаргильную или бутин-2-ильную, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки-расщепления через промежуточное образование α-алленовой системы [1]. Было установлено также, что в случае солей с бутин-2-ильной группой введение α-метильного заместителя в α-положение кротильной группы резко повышает выход продуктов реакции перегруппировки-расщепления [2].

В настоящей работе установлено, что аналогичная картина наблюдается при внесении α-этильного заместителя в α-положение аллильной группы четвертичной аммониевой соли. Так, при переходе от бромистого диэтилаллилбутин-2-иламмония [1] к α-этилаллильному аналогу (I) выход продуктов реакции перегруппировки-расщепления повышается в 6—8 раз.

Сравнительно высокие выходы диэтиламина и карбонильного соединения были получены нами и при водно-щелочном расщеплении хлористого диэтил(α-этилаллил)-3-хлорбутен-2-иламмония (II), содержащего потенциальную бутин-2-ильную группу.



Как показали наши опыты, примерно такое же действие оказывает и введение α-метильного заместителя в α-положение кротильной группы

диалкилпропаргиламмониевой соли. При переходе от бромистого диэтилкротилпропаргиламмония [2] к диметил-α-метилкротильному аналогу (III) выход продуктов реакции перегруппировки- расщепления повышается более чем в 2,5 раза.

Индивидуальность полученных безазотистых продуктов доказана с помощью данных ГЖХ.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены смешением эквимольных количеств третичных аминов и галоидных аллилов. Диэтил-α-этилаллиламин получен по прописи [3].

Щелочное расщепление бромистого диэтил(α-этилаллил)бутин-2-иламмония (I). В соли найдено 28,53% $\overline{Br}$, вычислено 29,19% $\overline{Br}$. Смесь 19,5 *г* (0,07 моля) соли и двойного мольного количества 25%-ного едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, склянкой Тищенко, содержащей титрованный раствор соляной кислоты, и с газометром. Расщепление происходило в основном при 105—110°. Остаток в реакционной колбе экстрагирован эфиром, эфирный экстракт прибавлен к содержимому приемника, эфирный слой высушен и перегнан. Получено 3,5 *г* (36,3%) 2-этилиденгептен-4-аля с т. кип. 82—84°/15 *мм*; d_4^{20} 0,9056; n_D^{20} 1,4750; MR_D 42,90, вычислено 42,84. Найдено %: C 77,60; H 10,40. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: C 78,26; H 10,14.

По данным ИК спектра вещество содержит альдегидную группу и двойную связь, сопряженную с альдегидной группой (1630, 1680, 2720, 3020 $см^{-1}$).

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 132°. Найдено %: C 56,68; H 5,71; N 17,81. $C_{15}H_{18}N_4O_4$. Вычислено %: C 56,60; H 5,66; N 17,61.

Титрованием получено 0,063 моля амина. Из этого количества выделено 0,035 моля (50%) диэтиламина с т. пл. хлоргидрата 216°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 3 *г* (30%) диэтил-α-этилаллиламина с т. кип. 142—148°/680, n_D^{20} 1,4300. В продуктах реакции качественно обнаружен винилацетилен.

Щелочное расщепление хлористого диэтил(α-этилаллил)-(3-хлорбутен-2-ил)аммония (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 13,9 *г* (0,09 моля) соли II получено 4,2 *г* (33%) 2-этилиденгептен-4-аля с т. кип. 80—83°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4750 и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 132°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте. Титрованием получено 0,082 моля амина. Из этого количества выделено 0,0482 моля (53,5%) диэтиламина с т. пл. хлоргидрата 216° и 4,3 *г* (33%) диэтил-α-этилаллиламина с т. кип. 142—148°/680 *мм*; n_D^{20} 1,4300. В продуктах реакции качественно обнаружен винилацетилен. Из реакционной колбы выделено 2 *г* смолы. Найдено %: C 81,56; H 11,96.

Щелочное расщепление бромистого диметил(α-метилкротил)-пропаргиламмония (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 13,5 г (0,057 моля) соли получено 4,4 г (64%) 2-метилен-3-метилгексен-4-аля с т. кип. 77°/48 *мм*; d_4^{20} 0,8762; n_D^{20} 1,4585; MR_D 38,56, вычислено 38,12. Найдено %: С 77,40; Н10,01. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,67. По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, сопряженную с карбонильной группой, незамещенную винильную группу и Н в $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ (1625, 1680, 2730, 3100 $см^{-1}$), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 128—129° (из спирта). Титрованием получено 0,056 моля амина. Из этого количества выделено 0,04 моля (70,2%) диметиламина с т. пл. 157°, не давшего депрессии температуры плавления с известным образцом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 560 (1965).
2. *М. Г. Инджикян, Г. Т. Маргиросян, Р. А. Айвазова, Р. А. Хачатрян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 19, 693 (1966).
3. *H. Hellman, G. M. Scheytt,* Lieb. Ann., 654, 39 (1962).