

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ

РЕАКЦИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ
 α -ЗАМЕЩЕННОЙ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ГРУППЫ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 I 1973

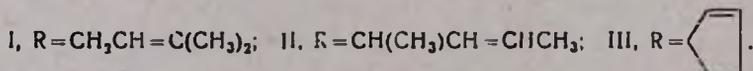
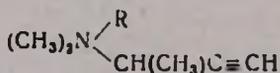
Осуществлена реакция перегруппировки-расщепления с участием α -замещенной алленовой системы в качестве α,β -непредельной группы. В результате реакции наряду с разветвленными α,β -ненасыщенными кетонами выделены продукты присоединения к ним диметиламина.

Библ. ссылок 2.

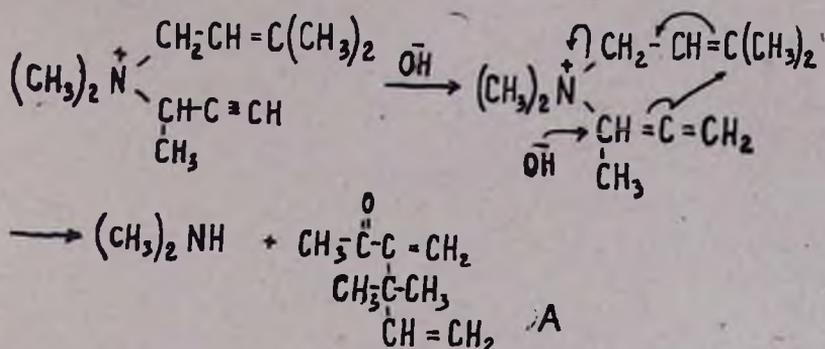
Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа алкин-2-ильную, под действием водной щелочи подвергаются сначала прототропной изомеризации, затем реакции перегруппировки-расщепления [1].

Было найдено, что внесение метильного заместителя в α -положение кротильной группы сильно повышает выход продуктов перегруппировки-расщепления [2].

Интересно было исследовать влияние на ход реакции α -алкильного заместителя в алкин-2-ильной группе. С этой целью изучено щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей I—III.

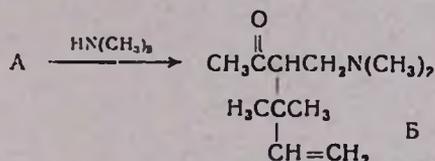


Взаимодействие соли I с водной щелочью привело к образованию диметиламина (34%), диметил-3-метилбутен-2-иламина (19%) и кетона А (26%), образовавшегося за счет прототропной изомеризации α -метилпропаргильной группы с последующим протеканием реакции перегруппировки-расщепления по схеме:



Парный диметил-3-метилбутен-2-иламину безазотистый продукт реакции нам не удалось выделить. Установлено только, что в процессе реакции не образуется и следов винилацетилена.

Из аминных продуктов расщепления соли I было выделено также высококипящее вещество Б (21%), соответствующее по данным элементного анализа и ИК спектра продукту присоединения молекулы диметил-амина к кетону А.



Сходная картина имела место и при расщеплении солей II и III. В обоих случаях были получены аналогичные продукты реакции. Для соли III строение высококипящего аминного продукта В было установлено щелочным расщеплением его йодметилата в полученный в том же опыте кетон Г. Специально поставленным опытом было показано, что кетон Г в условиях реакции гладко присоединяет диметиламин с образованием В.

Индивидуальность полученных в работе безазотистых продуктов установлена с помощью данных ГЖХ.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли получены взаимодействием эквивалентных количеств α-метилпропаргилбромида и соответствующего третичного амина в ацетонитриле. Выходы 70—80%.

Для I найдено %: N 6,56; $\overline{\text{Br}}$ 32,40. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrN}$. Вычислено %: N 5,69; $\overline{\text{Br}}$ 32,51. В ИК спектре найдена частота, характерная для монозамещенной ацетиленовой группировки (2115 cm^{-1}); отсутствуют поглощения, присущие алленовой группировке. Для II найдено %: N 5,99; $\overline{\text{Br}}$ 32,49. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrN}$. Вычислено %: N 5,69; $\overline{\text{Br}}$ 32,51. ИК спектр: 2115 cm^{-1} . Для III найдено %: N 6,02; $\overline{\text{Br}}$ 32,42. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BrN}$. Вычислено %: N 5,74; $\overline{\text{Br}}$ 32,86. ИК спектр: 2115 и 3070 cm^{-1} .

1. Щелочное расщепление бромистого диметил(α -метилпропаргил)- γ , γ -диметилаллиламмония (I). Смесь 22,4 г (0,91 моля) соли I и двойного мольного количества 25%-ного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты, и с газометром. Расщепление происходило в основном при 95—100° и закончилось в течение 1 часа. Остаток в реакционной колбе был экстрагирован эфиром, эфирный экстракт прибавлен к содержимому приемника, эфирный слой высушен и перегнан. Получено 3,2 г (25,7%) 2-ацетил-3,3-диметилпентадиена-1,4 с т. кип. 78—80°/60 мм; d_4^{20} 0,8840; n_D^{20} 1,4572; M_{RD} 42,82, вычислено 42,89. Найдено %: С 77,63; Н 10,39. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14. По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу и двойную связь, сопряженную с карбонильной группой (1625, 1680, 3100 cm^{-1}); оно дает йодоформную реакцию и не дает реакции серебряного зеркала. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 114°.

В соединенных солянокислых растворах титрованием обнаружено 0,08 моля амина. Подщелочением и перегонкой получено 0,031 моля (34%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 2 г (19,4%) диметил-3-метилбутен-2-иламина с т. кип. 115—116°, n_D^{20} 1,4820, т. пл. пикрата 101°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получено также 3,5 г (21,3%) 1-диметиламино-2-ацетил-3,3-диметилпентена-4 с т. кип. 70—78°/8 мм; d_4^{20} 0,8820; n_D^{20} 1,4670; M_{RD} 57,57, вычислено 56,48. Найдено %: С 72,10; Н 11,36; N 7,56. $C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: С 72,13; Н 11,47; N 7,65.

По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной (1640, 1700 и 3100 cm^{-1}). В продуктах реакции винилацетилен не обнаружен даже качественно.

2. Щелочное расщепление бромистого диметил(α -метилпропаргил)- α -метилкродиламмония (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 18,9 г (0,074 моля) соли II получено 1,8 г (17,5%) 2-ацетил-3-метилгексадиена-1,4 с т. кип. 65°/12 мм; d_4^{20} 0,8695; n_D^{20} 1,4609; M_{RD} 43,64; вычислено 42,83. Найдено %: С 78,10; Н 10,23. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 78,25; Н 10,14.

По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, сопряженную с карбонильной группой, и незамещенную винильную группу (1625, 1680, 3100 cm^{-1}). Оно дает йодоформную реакцию и не дает реакции серебряного зеркала. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 93°.

В соединенных солянокислых растворах титрованием обнаружено 0,07 моля амина. Подщелочением выделено 0,016 моля (21,3%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 1,4 г (17%) диметил- α -метилкродиламина с т. кип. 47°/92 мм и т. пл. пикрата 138°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получено также 2,5 г (18,5%) 1-диметиламино-2-ацето-3-метилгексена-4 с т. кип. 79—80°/4 мм; d_4^{20} 0,8890; n_D^{20} 1,4550; M_{RD} 55,55,

вычислено 57,11. Найдено %: С 72,07; Н 10,69; N 7,27; М титровнаие по амину 196, по карбонильной группе 199. $C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: С 72,13; Н 11,47; N 7,65; М = 183: По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, не сопряженную с карбонильной группой ($1640, 1710\text{ см}^{-1}$). Остаток в перегонной колбе (0,8 г) осмолился.

В продуктах реакции винилацетилен не обнаружен даже качественно.

3. *Щелочное расщепление бромистого диметил(α -метилпропаргил)-циклопентен-2-иламмония (III)*. Опыт проводился аналогично предыдущим. Из 20,5 г (0,084 моля) соли III получено 1,5 г (13%) 2(циклопентен-2-ил)бутен-1-она-3 с т. кип. $75^\circ/15\text{ мм}$; d_4^{20} 0,9578; n_D^{20} 1,4852; MR_D 40,70, вычислено 40,64. Найдено %: С 78,82; Н 8,70.

По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, сопряженную с карбонильной группой, незамещенную винильную группу и С-Н в циклопентениле ($1620, 1675, 3050$ и 3100 см^{-1}). Оно дает йодоформную реакцию и не дает реакции серебряного зеркала. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 151°

В соединенных солянокислых растворах титрованием обнаружено 0,068 моля амина. Подщелочением выделено 0,022 моля (26,6%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 2,2 г (24%) диметилциклопентен-2-иламина с т. кип. $57^\circ/60\text{ мм}$ и т. пл. пикрата 182° . Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Получено также 3,6 г (23,9%) 1-диметиламино-2-циклопентен-2-ил-бутанона-3 с т. кип. $109-110^\circ/10\text{ мм}$; d_4^{20} 0,9459; n_D^{20} 1,4740; MR_D 53,77 вычислено 54,28. Найдено %: С 73,81; Н 10,70; N 7,60. $C_{11}H_{19}NO$. Вычислено %: С 72,92; Н 10,49; N 7,73. По данным ИК спектра вещество содержит двойную связь, не сопряженную с карбонильной группой и с С-Н в циклопентениле ($1640, 1700, 3050\text{ см}^{-1}$). Пикрат, т. пл. 136° . Найдено %: С 49,53; Н 5,33; N 13,46. $C_{17}N_2N_4O_8$. Вычислено %: С 49,76; Н 5,37; N 13,66. Остаток в перегонной колбе (1 г) осмолился. В продуктах реакции винилацетилен не обнаружен.

Доказательство строения высококипящего аминного продукта, полученного в последнем опыте.

а) *Щелочное расщепление йодметилата*. Йодметилат получен взаимодействием компонентов в эфире. Смесь 2,7 г (0,015 моля) йодметилата и двойного мольного количества 25%-ного едкого кали нагревалась на кипящей водяной бане. Выделявшийся триметиламин улавливался титрованным раствором соляной кислоты. Экстрагированием реакционной смеси эфиром и перегонкой получено 1,2 г (59,3%) метил(α -циклопентен-2-ил)винилкетона с т. кип. $75^\circ/15\text{ мм}$ и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 151° , не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в опыте образцом. В солянокислом растворе титрованием обнаружено 0,014 моля амина. Подщелочением получено 0,012 моля (80%) триметиламина с т. пл. пикрата 216° .

б) *Присоединение диметиламина к метил(α -циклопентен-2-ил)винилкетону*. В смесь 1 г (0,0074 моля) метил(α -циклопентен-2-ил)винил-

кетона и 0,015 моля 25%-ного раствора едкого кали при $\sim 100^\circ$ пропущен ток диметиламина. Экстрагированием эфиром и перегонкой получено 0,8 г (60%) 1-диметиламино-2-циклопентен-2-илбутанола-3 с т. кип. $109-110^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4740 и т. пл. пикрата 136° , не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в последнем опыте образцом.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

α -ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ α,β -ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԽՄՐԻ ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ
ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ-ՃԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՅՎԱԶՈՎԱ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Նախկինում մենք ցույց էինք տվել, որ ալիլային տիպի խմբից բացի ալկեն-2-իլ խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերը շրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են նախ պրոտոտրոպի իզոմերացման, ապա վերախմբավորման-ճեղքման:

Ցույց էր տրված, որ կրոտիլ խմբի α -դիրքը մեթիլ խմբի մուտքը զգալիորեն բարձրացնում է վերախմբավորման-ճեղքման արգասիքների ելքը:

Ներկա աշխատանքում իրականացված է այնպիսի շորրորդային ամոնիումային աղերի վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիա, որոնց մեջ α , β -չհագեցած խմբի դերը կատարում է α -տեղակալված ալկենային համակարգը: Որպես ռեակցիայի արգասիքներ, ճյուղավորված α , β -չհագեցած կետոններից բացի ստացվել են դիմեթիլամինի հետ նրանց միացման արգասիքները:

STUDIES ON AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

THE REARRANGEMENT-SPLITTING OF QUATERNARY AMMONIUM
SALTS CONTAINING AN α -SUBSTITUTED α,β -UNSATURATED GROUP

R. H. KHACHATRIAN, R. H. AIVASOVA, M. H. INJIKIAN and A. T. BABAYAN

The rearrangement — splitting reaction of α -substituted allen systems has been studied. In addition to the amines branched α,β -unsaturated ketones are also formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, А. Т. Бабаян, М. Ж. Овакимян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 18, 560 (1965).
2. М. Г. Инджикян, Г. Т. Мартиросян, Р. А. Айвазова, Р. А. Хачатрян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 19, 693 (1966).