

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.612+547.322/333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И  
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХІV. ОБРАЗОВАНИЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ ЩЕЛОЧНОМ  
 РАСЩЕПЛЕНИИ ХЛОРИСТОГО ДИМЕТИЛФЕНИЛ(3-ХЛОР-  
 2-БУТЕНИЛ)АММОНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Т. А. СААКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и Т. А. АЗИЗЯН

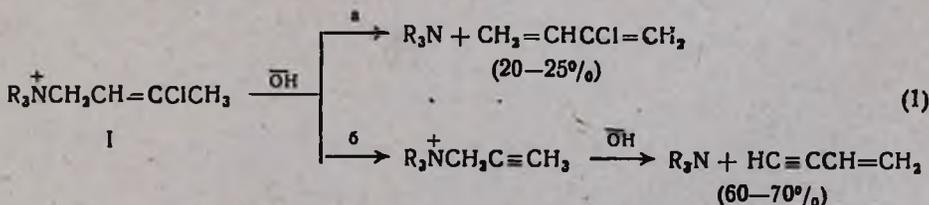
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 IV 1977

Показано благотворное влияние фенильной группы в аммониевом катионе на прототропную изомеризацию 3-хлор-2-бутенильной группы в 3-хлор-1-бутенильную. Вследствие этого основным направлением щелочного расщепления становится не дегидрохлорирование-расщепление с образованием винилацетилен, а нуклеофильное замещение  $\gamma$ -хлора с переносом реакционного центра, приводящее к образованию кротонового альдегида.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

При водно-щелочном расщеплении солей триалкил(3-хлор-2-бутенил)аммония (I) наряду с 1,4-отщеплением имеет место дегидрохлорирование-расщепление, в результате чего в качестве неаминных продуктов образуются хлоропрен и винилацетилен [1].



Теоретически не исключается возможность протекания реакции и по схеме (2), включающей изомеризацию 2,3-непредельной группы в 1,2-непредельную, нуклеофильное замещение хлора и расщепление на третичный амин и кротоновый альдегид.



ходной соли). Эфирный экстракт промывался соляной кислотой, сушился и отгонялся. Хлоропрен собирался при 56—57°/680 мм, кротоновый альдегид—при 98—101°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4370, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 186°. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. По весу содержимого змеевикового приемника определялось количество винилацетилена, идентифицированного с помощью раствора Илосвая.

Таблица

Результаты взаимодействия хлористого диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)аммония с 4-кратным мольным количеством 25% раствора едкого кали в спиртовой и водной средах

Температура, °С	Продолжительность, час	Диметиланилин, выход, %		Cl г-ат/ I г-моль соли		Выход неаминных продуктов реакции, %					
		спирт	вода	спирт	вода	хлоропрен		кротон. альдегид		винилацетилен	
						спирт	вода	спирт	вода	спирт	вода
25	72	97,4	20,4	0,63	0,47	30,5	15,4	59,6	следы	следы	—
50	3	72,9	23,2	0,44	0,69	30,0	18,0	39,2	3,7	—	—
50	5	83,3	28,0	0,50	0,73	30,1	25,3	50,1	3,2	—	—
кип. вод. баня	2	97,5	99,6	0,76	0,669	22,0	29,4	69,9	41,4	—	24,0
20—80	0,5 } 2	97,9	95,6	0,79	0,71	22,6	24,7	70,8	4,0	следы	63,0
кип. вод. баня											
50	5 } 2	100,0	97,7	0,70	0,704	30,7	25,6	60,4	3,6	6,0	60,4
кип. вод. баня											

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХХХІV. ԿՐՈՏՈՆԱԼԴԵԶԻՒԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵՏԻԼՖԵՆԻԼ- (3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄ ՔԼՈՐԻԻ ԸՆԴՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Տ. Ա. ՄԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Ե. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ և Տ. Ա. ԱԶԻԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ամոնիումային կատիոնում ֆենիլ խմբի առկայութիւնը հեղտացնում է 3-քլոր-2-բուտենիլ խմբի իզոմերումը 3-քլոր-1-բուտենիլի և հիմնային ճեղքումը հիմնականում ուղեկցվում է քլորի նուկլեոֆիլ տեղափոխմամբ, որի հետևանքով ստացվում են իրրորդային ամին և կրոտոնալդեհիդ:

INVESTIGATIONS OF THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXIV. CROTONALDEHYDE FORMATION BY AN ALKALINE CLEAVAGE OF  
DIMETHYLPHENYL(3-CHLORO-2-BUTENYL)AMMONIUM CHLORIDE

A. T. BABAYAN, T. A. SAHAKIAN, A. Ch. GYULNAZARIAN and T. A. AZIZIAN

It has been shown that the alkaline cleavage of dimethylphenyl-(3-chloro-2-butenyl)ammonium chloride leads to the formation of crotonaldehyde together with chloroprene and vinylacetylene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Н. Г. Варданян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
2. Т. А. Саакян, А. Х. Гюльназарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 398 (1976).