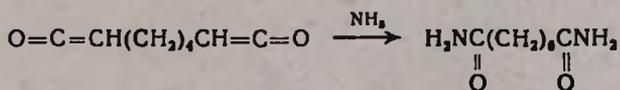


В некоторых случаях на хроматографической пластинке обнаруживался также гидрохлорид аминок спирта V, а хлорангидрид не обнаруживался. В бензольном слое не было обнаружено свободного аммоноэфира или аминок спирта.

В ИК спектрах полученной твердой реакционной смеси отмечались полосы поглощения в областях 3380—3400 (ОН), 1630—1650 и 1810 см^{-1} (С=О амидной группы), снижение интенсивности полосы 1210—1250 (СОО) эфирной группы, а также смещение С=О карбонила эфирной группы от 1730 до 1750 см^{-1} . При разбавлении раствора полученного осадка в четыреххлористом углероде было установлено наличие водородной связи.

Эти данные говорят о том, что в смеси совместно с гидрохлоридом аммоноэфира имеется ациламмониевое производное взятого аминок спирта. При проведении той же реакции в кипящем бензоле (6—8 час.) ациламмониевое производное не обнаруживается.

Надо полагать, что при 0—5° параллельно имеет место нуклеофильная атака как со стороны азота, так и со стороны кислорода гидроксильной группы, вслед за чем следует миграция ацильной группы от азота к кислороду. Наряду с азотодержащими продуктами реакции имеет место образование дикетена VI, который в ИК спектре обнаруживается полосой в области 2100—2200 см^{-1} . Дикетен может образоваться вследствие отщепления хлористого водорода от хлорангидрида дикарбоновой кислоты за счет α -водородного атома, чем и объясняется обнаружение гидрохлорида аминок спирта V в начале реакции. Образование дикетена было доказано также получением диамида пробковой кислоты.



Строение этого соединения было доказано встречным синтезом из дихлорангидрида пробковой кислоты и аммиака.

Экспериментальная часть

Хлорангидриды кислот были получены взаимодействием дикарбоновых кислот с хлористым тионилом [1]. Хроматография произведена в закрепленном слое силикагель марки КСК-гипс, подвижная фаза для твердого осадка—*n*-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода (8:2:1:3) и для жидкого остатка—бензол : петролейный эфир (1:1), проявитель—пары йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

Взаимодействие β-диметиламиноэтанола с хлорангидридами глутаровой и пробковой кислот. К хлорангидриду кислоты I при 0—5° добавлен II (1:2). Перемешивание продолжено при той же температуре 30 мин. и еще 1 час при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтрован, промыт бензолом и высушен в вакууме. После хроматографического и спектроскопического исследований осадок обработан карбонатом калия, экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнан в вакууме. Из бензольного слоя после отгонки бензола при пониженном давлении жидкий остаток подвергался хроматографическому и спектроскопическому анализам.

а) Из 10,0 г (0,06 моля) I ($n=3$), 10,68 г (0,12 моля) II и 40 мл абс. бензола получено: белого осадка 19,0 г (91,4%), т. пл. 119—120°, R_f 0,47, R_{f_2} 0,22; III ($n=3$), R_f 0,22; жидкого остатка после отгонки бензола 1,0 г, R_{f_1} 0,95, R_{f_2} 0,43; V, R_f 0,43. Выход аминоэфира из 19,0 г осадка 4,0 г (25%), т. кип. 183—184°/5 мм. По лит. данным [3], т. кип. 164—165°/1 мм.

б) Из 5,0 г (0,027 моля) I ($n=6$), 4,8 г (0,054 моля) II и 40 мл абс. бензола получено: 9,0 г (92%) твердого осадка с т. пл. 120—121°, R_{f_1} 0,23, R_{f_2} 0,44; III ($n=6$), R_f 0,23; V R_f 0,43. Выход свободного аминоэфира из 9,0 г твердого осадка 1,9 г (24,3%), т. кип. 163—164°/1 мм, R_f 0,38 [4]. Для остатка из бензола R_{f_1} 0,97 и R_{f_2} 0,43. В ИК спектре поглощение в области 2140 $см^{-1}$ соответствует кетену. К этому остатку (0,5 г) добавлен аммиак. Смесь нагрета при 30—40°. После фильтрации выпавшего осадка, перекристаллизации из 50% этанола получено 0,3 г вещества с т. пл. 207—208°. Найдено %: N 16,01. $C_8H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: N 16,26. Диамид пробковой кислоты, полученный взаимодействием хлорангидрида и водного аммиака, плавится при 208—209°, по лит. данным, т. пл. 214° [5]. Найдено %: N 15,95.

β-Диметиламиноэтиловый эфир пробковой кислоты. К раствору 42,2 г (0,2 моля) I ($n=6$) в 150 мл абс. бензола добавлено 35,6 г (0,4 моля) II в 150 мл абс. бензола. Смесь кипятили 8 час., обработали карбонатом калия и экстрагировали бензолом. После высушивания над карбонатом калия и отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Выход 51,5 г (80%), т. кип. 164—165°/1 мм, т. пл. гидрохлорида 194—195°.

Аналогично из 15,0 г (0,071 моля) I ($n=6$), 14,62 г (0,142 моля) α-метил-β-диметиламиноэтанола и 150 мл абс. бензола получено 13,0 г (54,0%) α-метил-β-диметиламиноэтилового эфира пробковой кислоты с т. кип. 184—185°/1 мм. Найдено %: N 7,91. $C_{18}H_{36}N_2O_4$. Вычислено %: N 8,14. Т. пл. гидрохлорида 191—192°, CH_3I 173—174°.

Четвертичные аммониевые соли аминсэфиров. К 0,06 моля аминоэфира в 30 мл сухого ацетона при 0—2° прибавлено при перемешивании 0,15 моля алкилгалогенида. Смесь кипятилась 6—7 час., выпавший осадок отфильтрован, промыт ацетоном, высушен и перекристаллизован из 95% этанола (табл.).

Таблица

Четвертичные аммониевые соли ди-β-диметиламиноэтилового эфира пробковой кислоты

R	X	Выход, %	Т. пл., °C	J или Br, %	
				найдено	вычислено
C ₃ H ₇	I	97	114—115	38,49	38,74
изо-C ₃ H ₇	I	40	79—80	38,44	38,74
C ₄ H ₉	I	99	144—145	37,48	37,20
C ₅ H ₁₁	Br	40	99—100	25,20	25,60

ԵՐԿՀԻՄՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XI. ԳՈՒՆՏԱՐԱԹԹՎԻ ԵՎ ԽՑԱՆԱԹԹՎԻ β-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԱԿԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԶԵՐԸ

Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ և Ն. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է գլուտարաթթվի և խցանաթթվի քլորանհիդրիդների և ամինապիրոնների ռեակցիան: Հաստատված է, որ ամինաէսթերների ստացման ժամանակ առաջանում են միջանկյալ միացությաններ՝ ացիլամոնիումային և օքսոնիումային ածանցյալներ, ինչպես նաև դիկետոններ: Ստացված են խցանաթթվի β-դիմեթիլամինա- և α-մեթիլ-β-դիմեթիլամինաէսթիլ էսթերների շորրորդային ամոնիումային աղերը:

DERIVATIVES OF DICARBOXYLIC ACIDS

XI. QUATERNARY AMMONIUM SALTS OF β-DIMETHYLAMINOALKYL ESTERS OF GLUTARIC AND CINNAMIC ACIDS

H. L. MNJOYAN and N. A. GRIGORIAN

The reaction of aminoalcohols with glutaric and cinnamic acid chlorides has been investigated. It has been established that intermediate acyl ammonium and oxonium derivatives, as well as diketones are formed together with the principle aminoesters. The quaternary ammonium salts of β-dimethylamino- and α-methyl-β-dimethylaminoethyl esters of cinnamic acid have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Լ. Մնջոյան, Օ. Ե. Գասարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 26, 481 (1973).
2. G. E. K. Vrapch, A. C. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2499 (1936).
3. Ա. Լ. Մնջոյան, Օ. Լ. Մնջոյան, Օ. Ե. Գասարյան, *ԴԱՆ Արմ. ՍՍՐ*, 18, 70 (1954).
4. Ա. Լ. Մնջոյան, Օ. Լ. Մնջոյան, Օ. Ե. Գասարյան, *ԴԱՆ Արմ.ՍՍՐ*, 10, 143 (1954).
5. Aschan, *Ber.*, 31, 2350 (1898).