

УДК 542.947+542.951.8+547.23+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СXLVIII. ВЛИЯНИЕ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ
 РАСЩЕПЛЕНИИ СМЕШАННЫХ 1,4-бис-ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ
 СОЛЕЙ С 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНЫМ ОБЩИМ РАДИКАЛОМ

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

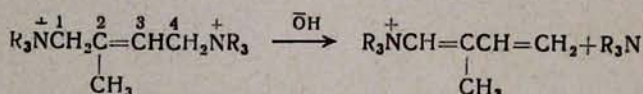
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1979

Изучено влияние природы алкильных групп у азота на направление щелочного расщепления бромистых солей 1,4-бис(триалкиламмоний)-2- и -2-метил-2-бутенов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

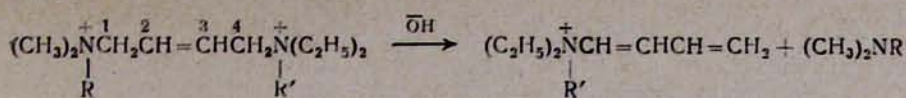
При взаимодействии солей 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-метил-2-бутена с одинаковым составом алкильных групп у азота обоих положений имеет место исключительно 1,4-отщепление с образованием солей 1-триалкиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена [1—3].



Объяснялось это эффектом сопряжения метильной группы, подавляющим протонную подвижность водородных атомов у C₄.

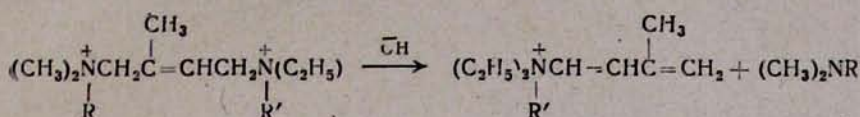
На примере аналогичных солей с неодинаковым составом алкильных групп у азота обоих положений нами было установлено влияние состава алкильных групп у азота на направление реакции [4].

В данной работе более детально изучено щелочное расщепление солей, описанных в [4], а также смешанных 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутенов с целью исключения влияния метильной группы. Данные приведены в таблице, из которой видно, что при расщеплении солей с 2-бутенильной группой в основном отщепляется амин, содержащий метильные группы. Это говорит о том, что определяющим фактором направления реакции является не протонизация водородных атомов у C₁ или C₄, а легкость отщепления третичного амина.



I. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; II. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Аналогично протекает и расщепление аммониевых солей, содержащих 2-метил-2-бутенильный общий радикал, т. е. электронное сопряжение метильной группы в случае смешанных 1,4-бис-аммониевых солей почти не играет роли и определяющим становится легкость отщепления амина.



III. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; IV. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. ГЖХ осуществлялась на хроматографах: «Хром-31» (колонок—апиезон 5%, твин-21 10% на целите, газ-носитель—He, $v=60-80$ мл/мин, $l=1$ м, $d=6$ мм); «Цвет-4» (колонок—апиезон-L 15% на хроматоне N-AW DMCS, газ-носитель—He, $v=45$ мл/мин, $d=3$ мм, $l=2$ м); «ЛХМ-8МД» (колонок—SE-30 5% на хроматоне N-AW DMCS, газ-носитель—He, $v=50$ мл/мин, $l=2$ м, $d=3$ мм). Исходные соли получались согласно [6].

Общее описание расщепления солей I—VI. В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, а для солей I, III и V и системой поглотителей с титрованной соляной кислотой, вносились равные объемы 2 н спиртового раствора соли и 2 н едкого кали. После 24-часового стояния при 25° реакционная смесь в случае солей II, IV и VI разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. Титрованием эфирного экстракта определялось общее количество амина. С помощью ГЖХ определялось соотношение диметилбензил- и диэтилбензиламинов. В случае солей I, III и V растворитель вместе с образовавшимися аминами отгонялся в вакууме. Обратным титрованием содержимого поглотителей определялось количество отщепившегося амина. После концентрирования солянокислого раствора к нему добавлялся октан или нонан. Солянокислый раствор осторожно подщелачивался. Амины экстрагировались углеводородом. Газо-жидкостным хроматографированием углеводородного слоя определялись относительные количества триметил- и триэтиламина. После удаления воды в случае солей I, III, V, VI выделялись соответствующие диенаммониевые соли (табл.). В ИК спектрах имеются полосы поглощения, характерные для концевой винильной группы и сопряженных двойных связей (910, 990, 1590—1600, 1640 см⁻¹).

Расщепление смешанных 1,4-бис-триалкиламмониевых солей с 2,3-непредельным общим радикалом эквивалентным количеством спиртовой щелочи при 25° в течение 24 час.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԵԱՆՈՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՄԱՀԱԿՅԱՆ Է Ա. Թ: ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազդեցիկ մոտ գտնվող ալկիլ խմբերի ազդեցությունը 1,4-բիս-(տրիալկիլամինո)մեթան)-2-բուտենների և -2-մեթիլ-2-բուտենների հիմնային ճեղքման ուղղության վրա: Ցույց է տրված, որ ավելի արագ պոկվում են մեթիլ խմբեր պարունակող երրորդային ամինները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLVIII. THE INFLUENCE OF THE LEAVING GROUP DURING THE ALKALINE CLEAVAGE OF MIXED 1,4-*bis*-TRIALKYLAMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS

A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN and A. T. BABAYAN

The influence of the alkyl groups at the nitrogen atom on the direction of the alkaline cleavage of 1,4-*bis*-(trialkylammonium)-2-butenes and -2-methyl-2-butenes has been studied and it has been shown that tertiary amines containing methyl groups are eliminated more readily.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 411 (1964).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОрХ, 2, 2115 (1965).
4. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 30, 1026 (1977).
5. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Дж. В. Григорян, Э. А. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
6. А. Х. Гюльназарян, Г. Т. Мартиросян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).