

groups. The aqueous-alkaline cleavage of these salts produced vinyl-carboxylic acids and α,β -unsaturated γ -hydroxyaldehydes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, А. Х. Гюльнaзaрян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Дaвтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
2. А. Х. Гюльнaзaрян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартirosян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 510 (1977).
3. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, ЖОХ, 27, 1827 (1957).
4. А. А. Norton, М. Е. Т. Holden, J. Am. Chem. Soc., 69, 1675 (1947).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 523—527 (1983 г.)

УДК 542.947+547.333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXIV. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИАЛКИЛДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

С. Т. КОЧАРЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

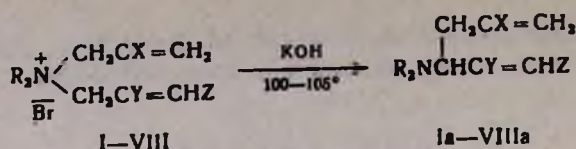
Поступило 16 VI 1982

Стивенсоровской перегруппировкой аммониевых солей, содержащих две группы аллильного типа, под действием порошка едкого кали при 100—105° получены 3-диалкил-амино-1,5-алкадиены.

Табл. 1, библи. ссылок 9.

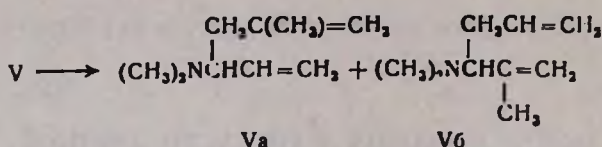
Аммониевые соли, содержащие две группы аллильного типа, могут участвовать в 1,2-, 3,2- и 1,4-перегруппировках Стивенса [1]. На конкуренцию указанных перегруппировок определенное влияние оказывают как структура аммониевого иона, так и условия проведения реакции. Для осуществления перегруппировки вышеуказанных аммониевых систем в качестве основного агента были использованы трет. бутилат натрия в трет. бутиловом опирте [2], фениллитий в эфире [2—4], амид натрия в жидком аммиаке [5], гидроокись натрия в смеси метанола и ДМСО [4, 6]. При применении водной щелочи диалкилдиаллиламмониевые соли подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием непредельного альдегида и вторичного амина [7, 8]. Только в случае хлористого диметил (3-фенилаллил) (3-метил-2-бутил) аммония наряду с продуктами перегруппировки-расщепления получается продукт стивенсоровской перегруппировки с 25% выходом [9].

Настоящее сообщение посвящено изучению стивенсоровской перегруппировки аммониевых солей I—VIII с участием двух групп аллильного типа под действием порошка едкого кали (табл.).

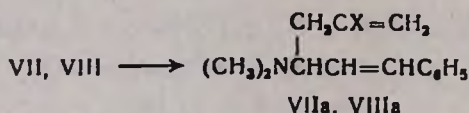


- I, R=CH₃, X=Y=Z=H; II, R=C₂H₅, X=Y=Z=H; III, R₂=(CH₃)₂, X=Y=Z=H;
 IV, R₂=O(CH₂CH₂)₂, X=Y=Z=H; V, R=CH₃, X=Z=H, Y=CH₃;
 VI, R=CH₃, X=Y=CH₃, Z=H; VII, R=CH₃, X=Y=H, Z=C₆H₅;
 VIII, R=CH₃, X=CH₃, Y=H, Z=C₆H₅.

Как видно из данных таблицы, выходы продуктов стивенсовской перегруппировки хорошие. В случае соли V, содержащей аллильную и металлильную группы, получается смесь двух продуктов перегруппировки почти в равных количествах.



Как и следовало ожидать, в случае солей VII и VIII, сочетающих аллильную или металлильную группу с циннамильной, в качестве принимающей выступает последняя.



По литературным данным [3], выходы продуктов перегруппировки солей I и VII под действием едкого натра в смеси ДМСО и CH₃OH составляют (в сыром виде) 50 и 70%, соответственно. Как видно из данных таблицы, в применяемых нами условиях выходы продуктов перегруппировки солей I и VII сравнительно выше.

На примере солей I и III показано, что наилучший выход продукта перегруппировки получается при непосредственной перегонке продуктов из реакционной колбы.

При взаимодействии солей I—VIII с едким кали наряду с продуктами перегруппировки получают также диалкил-2-алкенил-амины (5—11%), вторичные амины (6—8%) и сложная смесь карбонильных соединений, которая, по-видимому, является результатом реакций перегруппировки-расщепления, 1,4-перегруппировки Стивенса с дальнейшими превращениями (данные ИКС и ГЖХ). Чистота продуктов перегруппировки проверена ГЖХ, строение доказано данными ИК и ПМР спектров, а для соединений Ia и VIIa—также идентификацией с известными образцами [4] и [5].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах UR-10 и UR-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl₄. В качестве стандарта использовался ТМС. ГЖХ анализ проводился на приборе

Таблица

Результаты взаимодействия солей I—VIII с порошком едкого кали при 100–105°

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
					С	Н	N	С	Н	N	
I	Ia	68 (72)*	128–130/680	1,4430	76,50	12,31	11,42	76,80	12,00	11,20	920, 995, 1640, 3035
II	Ia	63	87/67	1,4505	78,15	12,39	8,84	78,43	12,43	9,15	920, 995, 1645, 3085
III	IIIa	65 (83)*	64–65/3	1,4800	79,53	11,27	8,31	80,00	11,52	8,51	920, 995, 1640, 3085
IV	IVa	40	83–84/7	1,4803	71,58	10,23	8,34	71,85	10,18	8,38	920, 995, 1635, 3085
V	Va + Vb	57	146–148/680	—	77,91	12,52	10,33	77,70	12,23	10,07	890, 1645, 1655, 3080
VI	VIa	58	70/28	1,4550	78,60	12,13	8,86	78,43	12,43	9,15	890, 1655, 3080
VII	VIIa	80	106–108/3	1,5422	83,13	9,17	7,16	83,58	9,45	7,00	700, 750, 920, 1585, 1605, 1635, 1820, 1865, 1940, 3030, 3065
VIII	VIIIa	50	115–117/2	1,5395	83,99	9,82	6,27	83,72	9,70	6,51	890, 1585, 1605, 1655, 1820, 1875, 1950, 3035, 3065, 3085

* При непосредственной перегонке.

ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% на хроматоне N-AW HMDC (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 100—220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общее описание. Смесь 0,03—0,05 моля исходной соли и 0,06—0,1 моля порошкообразного едкого кали нагревается при 100—105° в течение получаса, затем к охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси добавляются вода и эфир. Верхний слой отделяется и при охлаждении обрабатывается соляной кислотой. Эфирный слой отделяется, а нижний еще раз экстрагируется эфиром. После подщелочения кислотного раствора перегонкой выделены продукты перепрупшировки Стивенса (Ia—VIIIa). Выходы и физико-химические константы продуктов Ia—VIIIa приведены в таблице.

Перегруппировка диметилдиаллиламмоний бромида (I) с непосредственной отгонкой продуктов. Смесь 38 г (0,184 моля) соли I и двойного молярного количества порошка едкого кали нагревалась в колбе Клайзена, соединенной с холодильником и оклянкой Тищенко с титрованным раствором соляной кислоты. Отгон высушивался над сульфатом магния и вторично перегонялся. Получено 1,1 г (7%) диметилаллиламина с т. кип. 58—60/680 мм (по ГЖХ идентифицирован с известным образцом) и 16,6 г (72%) 3-диметиламино-1,5-гексадиена (Ia) с т. кип. 129—130°/680 мм (табл.).

Обратным титрованием содержимого склянки Тищенко обнаружено 0,011 моля (6%) диметиламина с т. пл. пикрата 157°. Не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

Ниже приводятся спектры ПМР соединений IIa—IVa и VIIIa.

3-Диэтиламино-1,5-гексадиен (IIa), δ , м. д.: 0,98 т (6H, CH_3CH_2), 2,5—3,3 м (7H, CH_2CH_2 , $\text{CH}-\text{CH}_2$), 4,8—5,3 м (4H, $\text{CH}_2=$), 5,5—6,3 м (2H, $\text{CH}=\text{}$).

3-(N-Пиперидил)-1,5-гексадиен (IIa), δ , м. д.: 1,1—1,8 м (6H, $\beta, \gamma-\text{CH}_2$), 2,0—3,0 м (7H, $\alpha-\text{CH}_2$, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 4,7—5,2 м (4H, $\text{CH}_2=$), 5,4—6,1 м (2H, $\text{CH}=\text{}$).

3-(N-Морфолил)-1,5-гексадиен (IVa), δ , м. д.: 1,9—3,1 м [7H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, CHCH_2], 3,68 т [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$], 4,8—5,3 м (4H, $\text{CH}_2=$), 5,4—6,2 м (2H, $\text{CH}=\text{}$).

3-Диметиламино-1-фенил-5-метил-1,5-гексадиен (VIIIa), δ , м. д.: 1,72 м (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,22 с (6H, NCH_3), 2,1—3,2 м (3H, CHCH_2), 4,75 м (2H, $\text{CH}_2=$), 5,8—6,6 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,25 м (5H, C_6H_5).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ Լ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXIV. ԴԻԱԿԻԴԻԱԿԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՅՆԴԵՍՑԱՆ ՎԵՐԱՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. Ք. ԲԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ 100—105°-ում դիալկիլդիլամոնիումային աղերի ստիվենսյան վերախմբավորումից ստացվում են 3-դիալկիլամին-1,5-ալկադեններ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXIV. THE STEVENS REARRANGEMENT OF DIALKYLDIALLYL- AMMONIUM SALTS

S. T. KOCHARIAN. V. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the Stevens rearrangement of dialkyldiallammonium salts by the action of powdered potassium hydroxide at 100—105° leads to the formation of 3-dialkylamino-1,5-alkadienes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. S. Stevens, W. E. Watts, Selected mol. rearrang., London, Van Nostrand Reinhold company, 1973, p. 108.
2. G. Witting, H. Sommer, Ann., 594, 1 (1955).
3. R. W. Jemison, W. D. Ollis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, 294.
4. R. W. Jemison, P. Laird, W. D. Ollis, L. O. Sutherland, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1980, 1436.
5. V. Rautestrouch, Helv. chim. acta, 55, 2233 (1972).
6. R. W. Jemison, W. D. Ollis, L. O. Sutherland, J. Tannock, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1980, 1462.
7. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Тумпнян, ДАН Арм. ССР, 36, 95 (1963).
8. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Tetrah., 20, 1371 (1964).
9. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 500 (1965).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 527—530 (1983 г.)

УДК 542.94.459.547.22

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕН В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Э. М. АСАТРЯН, Г. С. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение
«Наирит», Ереван

Поступило 9 VII 1982

Исследовано дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 1-хлор-1,3-бутадиен (α -хлоропрен) в водных растворах гидроокисей щелочных металлов в присутствии катализаторов межфазного переноса (четвертичных аммониевых солей). Найдены условия, позволяющие получить α -хлоропрен практически с количественным выходом.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Известно, что 1,4-дигалогид-2-бутены в 20% водных растворах щелочей или карбоната натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса при 85—90° дегидрогалогенируются в 1-галогид-1,3-бутадиены с выходом до 70% [1, 2]. При этом наряду с образованием целевых про-