

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXX. ПОВЕДЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ОКСИЭТИЛЬНУЮ ГРУППУ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г. О. ТОРОСЯН, А. Х. НАЗАРЕТЯН, А. А. ПАШАЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

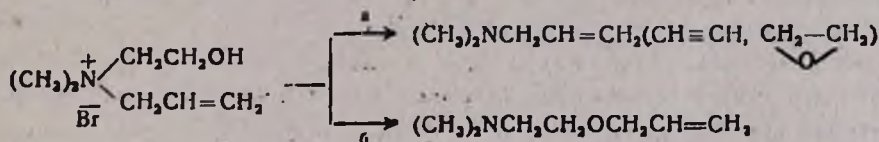
Поступило 30 I 1986

Изучено поведение четвертичных аммониевых солей, содержащих 2-оксиэтильную группу, при 100—105° в присутствии порошкообразной щелочи. Показано, что в зависимости от строения соли имеют место либо отщепление 2-оксиэтильной группы, либо перегруппировка с образованием аминокэфира.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

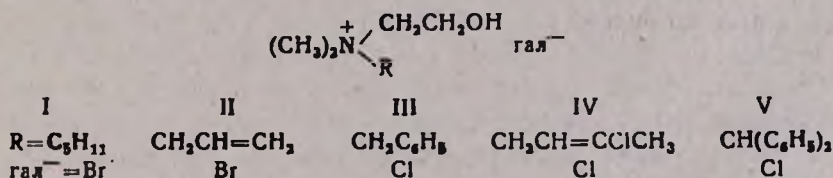
Известно, что диметилбензил- и диметилбензгидрил-2-оксиэтил-аммонийхлориды при 165—180° подвергаются внутримолекулярному О-алкилированию с образованием соответствующих эфиров диметиламиноламина [1, 2]. Первая из названных солей под действием амида натрия в жидком аммиаке почти количественно перегруппировывается по Соммле [3].

В настоящей работе изучено поведение четвертичных аммониевых солей с 2-оксиэтильной группой в двухфазных системах. Установлено, что диметилалил-2-оксиэтиламмонийбромид при 100—105° подвергается одновременно внутримолекулярному О-алкилированию и щелочному расщеплению по схеме:

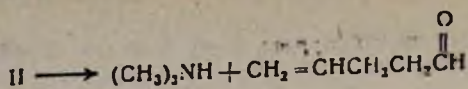


При более низких температурах реакции не идут.

В системе «жидкость—твёрдая фаза» (KOH, толуол) исследовано поведение четвертичных аммониевых солей строения:



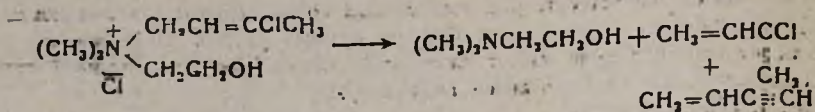
Найдено, что соль I в этих условиях исключительно подвергается расщеплению по пути «а» с образованием диметиламина. При переходе к аллильному или бензильному аналогам (соли II и III) наряду с реакцией расщепления наблюдается перегруппировка с образованием аминокэфиров (путь «б»), а в случае соли II—также реакция перегруппировки-расщепления:



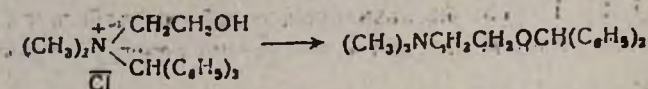
Необходимо отметить, что в случае соли III образования продукта перегруппировки Соммле не замечено.

Ранее при расщеплении солей указанного типа в водно-щелочной среде в качестве неаминных продуктов были выделены ацетилен и этиленгликоль (или окись этилена) [4]. Количество ацетилена не превышало 10—15%. Нами установлено, что в присутствии порошкообразного едкого кали из трех перечисленных неаминных продуктов получается только ацетилен с выходом 48—85%.

Соль IV в изучаемой системе подвергается расщеплению по схеме:



Соль V в этой же системе подвергается исключительно перегруппировке с образованием аминоэфира, как и при термической обработке [3].



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Perkin Elmer 12B» в CCl_4 с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое или в вазелиновом масле. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бутанол : этанол : уксусная кислота : вода, 10 : 7 : 3 : 2. Четвертичные аммониевые соли получены взаимодействием диметил-2-оксизетиламина с галогенидами в эфир-ацетонитрильной среде при 20—60° в течение 2—20 ч, с последующим удалением растворителя и перекристаллизацией. Данные относительно солей приведены в таблице.

Взаимодействие со щелочью диметилаллил-2-оксизетиламмоний-бромид (II). Смесь 12,6 г (0,06 моля) соли II, 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в сухом толуоле нагревали при 100—105° 2 ч в условиях отгонки толуола и части продуктов в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и промывалкой, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. В конце системы были подсоединены промывалки с реактивом Илосвая. По окончании расщепления остаток в реакционной колбе экстрагировали эфиром, эфирный экстракт прибавляли к содержимому приемника. Обратным титрованием соединенных солянокислых растворов определяли общее количество амина. Получено 0,053 моля (88%) амина. Из этого количества подщелачиванием и экстрагированием эфиром получено 2,7 г (35%) диметил-2-аллилоксиэтиламина, т. кип. 135—138°

680 м.м, n_D^{20} 1,4098. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,13 с (6H, 2CH₃), 2,40 т (2H, NCH₂), 3,43 т (2H, NCH₂CH₂O), 3,92 д (2H, OCH₂CH=CH₂), 4,90—6,12 м (3H, CH=CH₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1100 (COC), 1640, 3080 (C=CH₂). Выделено также 0,6 г (11%) диметилаллиламина, т. кип. 60°/680 м.м, n_D^{20} 1,3820 [6].

Таблица

Четвертичные аммониевые соли, содержащие 2-оксиэтильную группу

ЧАС	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	гал	N	гал
$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} CH_2CH=CH_2 \\ CH_2CH_2OH \\ Br^- \end{matrix}$ II	92	46	0,27	C ₇ H ₁₆ NOBr	6,51	38,19	6,57	38,09
$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} n-C_5H_{11} \\ CH_2CH_2OH \\ Br^- \end{matrix}$ I	93	53	0,40	C ₉ H ₂₂ NOBr	5,92	33,50	5,83	33,33
$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} CH_2CH-CClCH_3 \\ CH_2CH_2OH \\ Cl^- \end{matrix}$ IV	90	56	0,36	C ₈ H ₁₇ NOCl ₂	6,31	16,72	6,54	16,59

В качестве неаминных продуктов получено 3,15 г (35%) продукта кротоновой конденсации пентен-4-аля с т. кип. 95—97°/20 м.м, n_D^{20} 1,4832. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 110°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Ацетилен определен качественно (раствор Илосвая розового цвета).

Взаимодействие со щелочью диметилбензил-2-оксиэтиламмонийхлорида (III). Аналогично предыдущему из 12,93 г (0,06 моля) соли III, 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в течение 2 ч при 100—105° в толуоле получили 1,2 г (11%) диметил-2-бензилоксиэтиламина с т. кип. 115—120°/5 м.м, n_D^{20} 1,5125 [1]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,12 с (6H, 2CH₃), 2,38 т (2H, NCH₂), 3,40 т (2H, NCH₂CH₂O); 4,41 с (2H, OCH₂), 7,11 м (5H, C₆H₅). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1100 (COC), 920, 1590, 3030, 3060, 3090 (C₆H₅). Выделили 2,6 г (57%) диметилбензиламина, т. кип. 170—172°/680 м.м, n_D^{20} 1,4988 [6]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,08 с (6H, 2CH₃), 3,27 с (2H, CH₂), 7,15 м (5H, C₆H₅).

За время реакции в газометре собралось 650 мл (в пересчете на нормальные условия) (48%) ацетилена.

Взаимодействие со щелочью диметиламин-2-оксиэтиламмонийбромида (I). Аналогично из 14,4 г (0,06 моля) соли I и 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали получили 6,4 г (93%) диметиламина с т. кип. 118—120°/680 м.м, n_D^{20} 1,4061 [6]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,8—1,3 м (9H, (CH₃)₂CH₂), 2,05 с (6H, 2CH₃), 3,47 м (2H, NCH₂) [6].

В газометре собралось 1140 мл (в пересчете на нормальные условия) (85%) ацетилен.

Взаимодействие со щелочью диметил(3-хлор-2-бутенил)-2-оксэтиламмоний хлорида (IV). Аналогично из 12,84 г (0,06 моля) соли IV и 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали получили 0,37 г (7%) хлоропрена, т. кип. 58°/680 мм [6], 1,34 г (43%) винилацетилена. Из реакционной смеси выделили 2,78 г (52%) диметилэтанолamina с т. кип. 130—132°/680 мм [6].

Взаимодействие со щелочью диметилбензгидрил-2-оксэтиламмоний хлорида (V). Аналогично из 17,5 г (0,06 моля) соли V и 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали получили 12 г (78%) бензгидрилового эфира—диметиламиноэтанолa, т. кип. 190—193°/12 мм, n_D^{20} 1,5552. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,08 с (6H, 2CH₃), 2,41 т (2H, NH₂), 3,40 т (2H, CH₂O), 5,02 с (1H, CH), 7,18 ш (10H, 2C₆H₅). Т. пл. гидрохлорида 165—167° [3]. Ацетилен не получен.

Поведение диметилаллил-2-оксэтиламмонийбромидa (II) в водно-щелочной среде. Смесь 12,6 г (0,06 моля) соли II и 7 мл 10 N водного раствора едкого кали нагревали при 100—105° 2 ч. Получили 1,7 г (22%) диметил-2-аллилоксиэтиламина, т. кип. 135—138°/680 мм, n_D^{20} 1,4098. Получили также 1,5 г (30%) диметилаллиламина с т. кип. 68° [6].

ԱՄՈՆԻՈՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԿԻԼԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՆԵՐՈՒՄ

XXX. 2-ՕՔՍԵԹԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՀԻՄՆԱԾՈՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Խ. ՆԱԶԱՐԵՏՅԱՆ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ Լ Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ

Աստիճանաբար և 2-օքսիէթիլային խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերի վարքը փոշեկերպ հիմքի ներկայութեամբ 100—105°-ում: Ցույց է տրված, որ կախված աղի կառուցվածքից տեղի ունի կամ 2-օքսիէթիլային խմբի պոկում, կամ վերախմբավորում ամինոէթերի գոյացմամբ, և կամ երկու պրոցեսները միաժամանակ:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XXX. ON BEHAVIOUR OF 2-OXYETHYL GROUP CONTAINED QUATERNARY AMMONIUM SALTS IN BASIC MEDIUM

G. H. TOROSSIAN, A. Kh. NAZARETIAN, A. A. PASHAYAN
and A. T. BABAYAN

It has been studied the behaviour of 2-oxyethyl group contained quaternary ammonium salts in the presence of powdered base at 100—105°C. It has been shown that depending on structure of initial salt either the elimination of 2-oxyethyl group or the rearrangement resulting aminoether takes place or both processes simultaneously proceed.

1. Кузнецов С. Г., Чигарева С. М. — ЖОрХ, 1970, т. 6, вып. 4, с. 861.
2. Jones G. C., Hauser Ch. R. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, № 3, p. 806.
3. Harms A. F., Nauta W. Th. — Rec. Trav. Chim., 1952, vol. 71, № 3, p. 431.
4. Бабалян А. Т., Гамбуриян Л. Х., Чухаджян Э. О. — ДАН-АрмССР, 1967, т. 44, № 1, с. 29.
5. Бабалян А. Т., Миртиросян Г. Т. — ЖОХ, 1961, т. 31, вып. 3, с. 819.
6. Слыварь орг. соедин. — М., ИЛ, 1949.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 231—238 (1987 г.).

УДК 547.811+547.772+547.853.3+548.0:53

СИНТЕЗ И АНТИМУТАГЕННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРОПИРАНА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-(2,2-ДИМЕТИЛ- 4-ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ)ПИРАЗОЛА

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. С. ШАГИНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН, С. В. ЛИНДЕМАН,
Ю. Т. СТРУЧКОВ, Т. П. САРКИСЯН и Г. М. ПАРОНИКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

АН СССР, Москва

Поступило 19 IV 1985

Исходя из 1-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-1,3-бутандиона синтезированы некоторые тетрагидропиранилзамещенные пиразолы и пиримидины, среди которых найдены вещества с коронарорасширяющим и антимутагенным действием. Проведено рентгеноструктурное исследование 1-фенил-3-метил-5-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пиразола.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылки 9.

Известно, что соединения, содержащие тетрагидропирановый цикл, обладают противокашлевым действием, коронарорасширяющей активностью, противовоспалительными и анальгетическими свойствами. Тетрагидропирановое кольцо является составной частью ряда антибиотиков и тромбосанов [1].

С учетом сказанного нами осуществлен синтез некоторых новых неконденсированных бигетероциклов—производных тетрагидропирана—с использованием в качестве исходного вещества синтезированного нами ранее 1-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-1,3-бутандиона (I) [2, 3]. Последний был введен в реакции гетероциклизации с 1,2- и 1,3-бинуклеофилами, такими как гидразин, фенилгидразин, мочевины и тиомочевина, с целью получения тетрагидропиранилзамещенных пиразолов II, III и пиримидинов IV, V.