

ЛИТЕРАТУРА

1. Торосян Г. О., Акопян А. А., Торосян А. Т., Бабаян А. Т. — ХГС, 1990, № 4, с. 457.
2. Sauer J., Sastmann R. — Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980, v. 19, p. 779.
3. Berson J. A., Hamlet Z., Mueller W. A. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 84, p. 297.
- 4: Райхардт Х. — Растворители в органической химии. Л., Химия, 1973.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3 стр. 56—60 (1994 г.)

УДК 542.947+542.951.8+547.333

О МЕХАНИЗМЕ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ 1,5-БИС
(ТРИАЛКИЛАММОНИЙ)ПЕНТИН-2-ГАЛОГЕНИДОВ

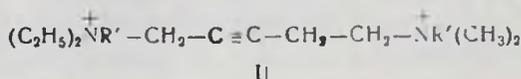
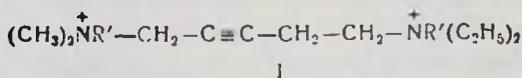
А. Т. БАБАЯН и Л. А. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VII 1992

Изучение водно-щелочного расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний) пентин-2-галогенидов было продиктовано желанием выяснить, какая из реакций отщепления окажется предпочтительной при одинаковой степени протонной подвижности водородных атомов, ответственных за расщепление [1, 2].

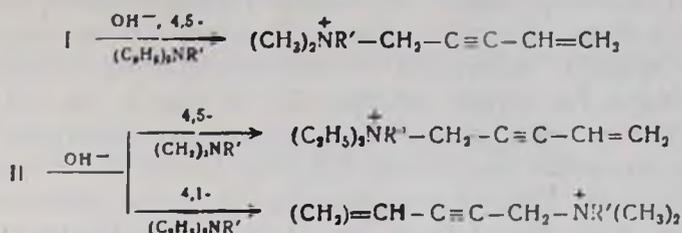
Синтезированы соли общей формулы I и II [3].



Выбор солей I и II обеспечивал следующие три необходимых условия: 1. как при β-, так и при δ-отщеплениях уходит протонподвижный атом водорода в положении 4; 2. расщепление происходит ступенчато: отщепление первой молекулы третичного амина происходит при комнатной температуре, отщепление второй молекулы требует нагревания; 3. по природе отщепившегося амина можно судить о направлении реакции.

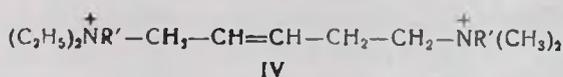
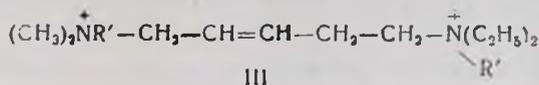
Результаты водно-щелочного расщепления изучаемых солей указывают на определенное влияние на ход реакции состава и положения аммонийных групп. В солях I, содержащих в положении I две метильные группы, независимо от природы R' (метил, аллил, бензил), происходит 100% отщепление (C₂H₅)₂NR', т. е. имеет место β-отщепление (4,5-отщепление). В случае солей II с обратным расположением триалкиламмонийных групп имеет место также δ-отщепление (4,1-отщепление). Наличие

в положении 1 аллильной или бензильной групп значительно подавляет 4,1-отщепление.



Образование моноаммониевой соли с пентен-2-ин-4-ильной группой в случае 4,1-отщепления свидетельствует о наличии процесса изомеризации, происходящего либо до, либо после 4,1-отщепления.

Соли I и II не полностью обеспечивают тождественность условий для 4,5- и 4,1-отщеплений. В одном случае (при 4,1-отщеплении) образование двойной связи сопровождается перемещением тройной связи, а в другом (при 4,5-отщеплении)—без затрагивания этой связи. Поэтому, чтобы исключить хотя бы частично это различие, были синтезированы соли III, IV с пентен-2-ильной общей группой [3].



Расщепление этих солей в обоих направлениях приводит к моноаммониевой соли с одной и той же непредельной группой [4]. В солях III происходит исключительно 4,5-отщепление, в солях IV с обратным расположением аммонийных групп также имеет место 4,1-отщепление: в случае, когда $\text{R}' = \text{CH}_3$ это направление достигает 17%, а при $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5-$ всего 3%.

Изучалась кинетика расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний)пентин-2-галогенидов с одинаковым составом аммонийных групп в 1 и 5 положениях, а именно, 1,5-бис(триметиламмоний)- (V), 1,5-бис(диметилэтиламмоний)- (VI), 1,5-бис(диэтилметиламмоний)пентинов-2- (VII). Значения констант скоростей расщепления диаммониевых солей V—VII показывают, как замена одной, а затем и двух метильных групп на этильные (соответственно соли VI и VII) приводит к заметному понижению скорости реакции (0,0248; 0,0196; 0,0111).

Изучалась также кинетика расщепления солей с различным составом алкильных групп в положениях 1 и 5 [6]. Данные приведены в таблице.

Результаты расщепления этих солей указывают на влияние состава аммонийных групп на скорость реакции. Наличие в положении 1 триметил-, диметилаллил- или диметилбензиламмониевой групп приводит

к 100% 4,5-отщеплению. Замена двух метильных групп на этильные в некоторой степени способствует 4,1-отщеплению. Это хорошо заметно в случае солей, содержащих аллильную и бензильную группы. Следовательно, в изучаемых солях увеличение электроотрицательного индукционного эффекта аммониевой группы в положении 1 препятствует 4,1-отщеплению. Из данных таблицы следует также, что чем больше нуклеофугность, тем больше константа скорости отщепления. Но в любом случае основным направлением реакции остается 4,5-отщепление аммониевой группы. Наблюдаемые результаты можно объяснить, если принять, что в изучаемых солях возможность 4,1-отщепления находится в зависимости от протонной подвижности водородных атомов т. е. чем стабильнее образующийся ирид, тем меньше шансов для 4,1-отщепления [6].

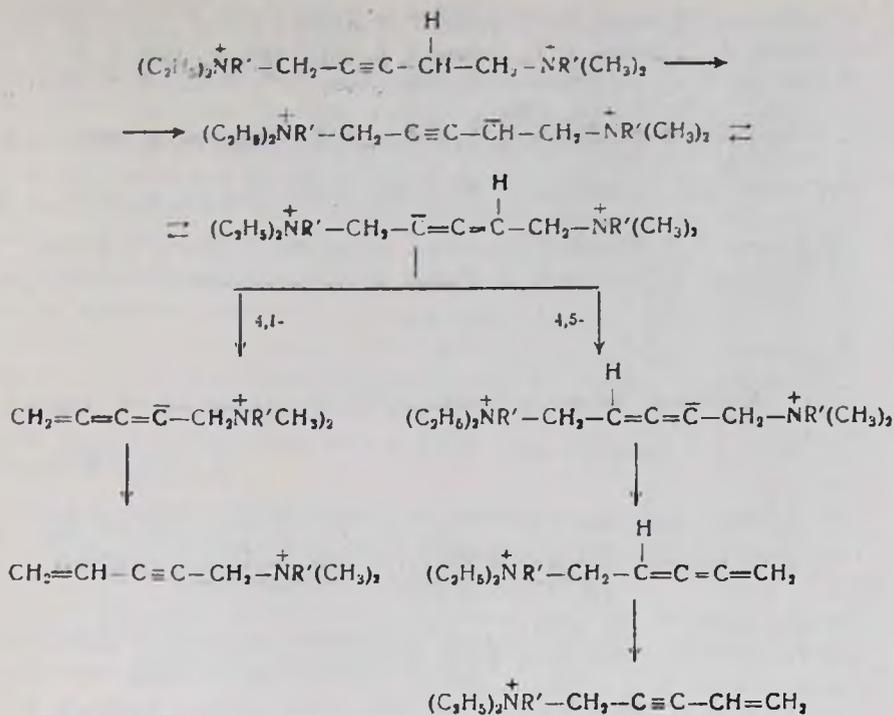
Таблица

Константы скоростей расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний)пентинов 2 (I—V) при 20°

Соединение	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}' \\ \text{R}' \end{array} \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C} \equiv \text{CCH}_2 \text{CH}_2 \text{N}^+ \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}' \\ \text{R}' \end{array}$		Константа скорости, л/моль·с
	$\text{R}'_2 \text{N}^+ \text{R}'$	$\text{R}'_2 \text{N}^+ \text{R}'$	
I	$(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+$	$\text{CH}_3 \text{N}^+ (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,0102
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N}^+ \text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+$	0,0215
III	$(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C} \equiv \text{CH}_2$	0,0222
IV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}=\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CH}_2$	0,0262
V	$(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$	0,0200

Одним из возможных объяснений наблюдаемого факта можно считать то, что 4,1-отщеплению предшествует прототропная изомеризация ацетиленовой группы в алленовую с образованием 1,5-бис(триалкиламмоний)пентадиенов-2,3, в которых направление расщепления связано с протонной подвижностью атомов водорода положений 4 и 2. Отщепление амина с диэтилалкильной группировкой связано, по всей вероятности, с тем, что протонная подвижность атома водорода положения 4 в промежуточно образованной алленовой соли выше, чем в положении 2.

Однако, если бы в действительности происходило промежуточное образование этой алленовой соли, ее депротонирование привело бы к предпочтительному образованию карбаниона у углерода, близкого к наиболее нуклеофугной группировке. Иначе, говоря, при этом во всех случаях происходило бы отщепление метилсодержащего нуклеофуга [7—9]. Более логично допустить, что отщепление амина происходит от промежуточного мезомерного иона по схеме:



О вероятности такого рода нейтрализации образующегося заряда говорят результаты замещения аммониевой группы в 1-триалкиламмонийпентен-4-инах-2 под влиянием вторичных аминов [10]. Этот карбанион может тут же нейтрализоваться с образованием продукта 4,5-присоединения в виде вторичного амина. На самом деле [11] это направление реализуется лишь в незначительной степени. В основном карбанион передвигается в положение 1 и нейтрализуется в положении 2 с присоединением водорода. Образующийся при этом 1-триалкиламмоний-5-диалкиламинопентадиен-2,3 устойчив при комнатной температуре и расщепляется под действием водной щелочи с образованием диалкиламинопентенина.

Все вышесказанное придает нам уверенность в справедливости нашего предположения о том, что 4,1-отщеплению предшествует превращение в карбанион 1,5-бис(триалкиламмоний)пентадиена-2,3, который в щелочных условиях реакции легко подвергается δ-отщеплению с образованием продукта 4,1-отщепления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — ДАН АрмССР, 1964, т. 38, с. 157.
2. Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — Изв. АН АрмССР, 1965, т. 18, с. 253.
3. Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С., Бабаян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1965, т. 19, № 5, с. 367.
4. Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — Изв. АН АрмССР, 1965, т. 18, с. 263.

5. Бабаян А. Т., Ананян Э. С., Бабаян Г. Т.—ДАН АрмССР, 1973, т. 56, № 1, с. 27.
 6. Ананян Э. С., Бабаян А. Т., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 394.
 7. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Мартirosян Г. Т., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 12, с. 1026.
 8. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 712.
 9. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 722.
 10. Кочарян С. Т., Ахинян О. А., Бабаян А. Т.—ЖОРХ, 1973, т. 9, с. 678.
 11. Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Ахинян О. А.—ДАН АрмССР, 1973, т. 56, № 4, с. 244.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3 стр. 60—63 (1994 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XX ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ-(4-
 ФЕНИЛОКСИ-2-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛ)АММОНИЯ

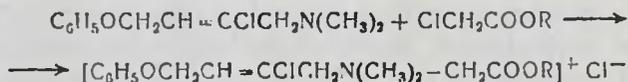
А. В. БАБАХАНИЯН, Р. С. АРУТЮНЯН и Ж. Р. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 30 IV 1994

Изучение бактерицидных свойств четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) позволило выявить зависимость активности от их химического строения и определило целесообразность поиска новых эффективных антимикробных и дезинфицирующих средств среди ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС. Определенный интерес, несомненно, представляют поверхностно-активные ЧАС, содержащие ароматическое ядро. Как показали исследования [1, 2], поверхностная активность ЧАС с арилбутенильной группой увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, связанного с атомом азота сложноэфирной группировкой.

Для синтеза поверхностно-активных ЧАС, содержащих хлор в предельной группе, нами использован 1-диметиламино-4-фенилокси-2-хлорбутен-2-[3]. Взаимодействием последнего с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты в эквимолекулярных количествах синтезированы при комнатной температуре соответствующие ЧАС I—VII (табл. 1).



I. R=C₅H₁₁. II. R=C₆H₁₃. III. R=C₇H₁₅. IV. R=C₈H₁₇. V. R=C₉H₁₉.

VI. R=C₁₀H₂₁. VII. R=C₁₅H₂₅.