

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ СОДЕЙСТВИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СОДЫ ПРИ
ПЕРЕГРУППИРОВКЕ-РАСЩЕПЛЕНИИ
ДИАЛКИЛ(2-АЛКЕНИЛ)(2-ГАЛОИДЭТИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

Н. Р. ОГАНЕСЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН, Республика Армения, Ереван

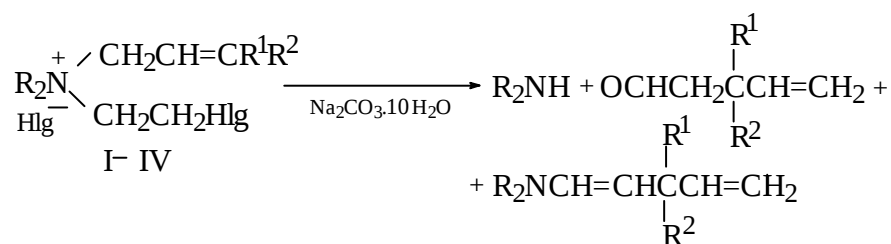
Поступило 24 XII 1999

Показано, что для перегруппировки-расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих 2-галоидэтильную и 2-алкенильную группы, в качестве основного агента можно использовать кристаллическую соду без растворителя. Найдено, что кристаллическая сода оказывает нуклеофильное содействие при перегруппировке-расщеплении указанных солей под действием гидроксида калия, приводя к более высоким выходам продуктов реакции.

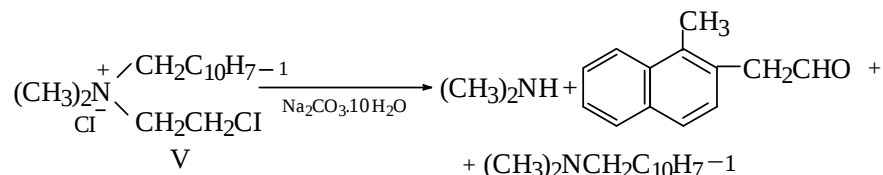
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 2-галоидэтильную, под действием водной щелочи, первичных или вторичных аминов подвергаются реакции перегруппировки-расщепления [1-6]. Настоящее сообщение посвящено изучению реакции четвертичных аммониевых солей I-V под действием кристаллической соды с целью выяснения возможности использования последней в качестве основного агента для реакции перегруппировки-расщепления.

Исследования показали, что взаимодействие аммониевых солей I-V с трехкратным мольным количеством кристаллической соды без растворителя при комнатной температуре приводит к продуктам перегруппировки-расщепления. Однако для ускорения реакции и увеличения выходов требуется нагревание до 90°C. Полученные экспериментальные данные приводятся в таблице.



I R=CH₃, R¹=R²=H; II R=R¹=CH₃, R²=H; III R=CH₃, R¹=H, R²=C₆H₅; IV R=C₂H₅, R¹=R²=CH₃. I-III Hlg=Br; IV Hlg=Cl



Сопоставление литературных данных по перегруппировке-расщеплению под действием водной щелочи, аммониевых солей, содержащих наряду 2-галогидэтильной группы алильного типа [1,2], с полученными нами результатами (табл.) свидетельствует о том, что кристаллическая сода может вполне заменить гидроксид калия в этой реакции. Более того, выходы продуктов перегруппировки-расщепления под действием эквимольного количества гидроксида калия и двукратного мольного количества кристаллической соды повышают выходы под действием тройного мольного количества едкого кали. (табл.).

Отметим, что осуществление перегруппировки-расщепления диэтил(2-хлорэтил)(3-метил-2-бутенил)аммонийхлорида (IV) под действием 37% водного раствора гидроксида калия привело к образованию в качестве единственного продукта перегруппировки-расщепления диэтил-3-метил-1,4-пентадиениламина с выходом 31%, в то время как под действием кристаллической соды той же концентрации выход того же продукта достигает 67,5%.

Попытка осуществить отмеченную перегруппировку солей I-III под действием 25% водного раствора хлористого натрия оказалась безуспешной. Исходные соли без изменения возвращаются обратно.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что кристаллическая сода может не только служить в качестве основного агента в реакции перегруппировки-расщепления, но и оказывать при этом в сочетании с гидроксидом калия нуклеофильное содействие, приводя к заметному повышению выходов продуктов перегруппировки-расщепления. Индивидуальность полученных соединений проверена методом ГЖХ сравнением с известными образцами.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре “UR-20”, спектры ЯМР ^1H – в CCl_4 на приборе “Perkin-Elmer R-12B” с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС. ГЖХ соединений проводилось на приборе “ЛХМ-80”, колонка-10% апиезон L на носителе инертон АW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя(гелия) 60 мл/мин, температура 100-200°C, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общее описание перегруппировки-расщепления солей I-V.

а) Под действием кристаллической соды. К 0,01 моля испытуемой соли добавляли 0,025 моля кристаллической соды, тщательно размешивали, выдерживали при комнатной температуре 15-20 мин, затем нагревали. О конце реакции судили по прекращению увеличения появляющегося органического слоя. Реакционную смесь 2-3 раза экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки отделяли и сушили. После удаления эфира остаток перегоняли.

б) Под действием смеси гидроксида калия и кристаллической соды. Смесь 0,01 моля соли, 0,01 моля свежеприготовленного порошка едкого кали и 0,02 моля кристаллической соды тщательно смешивали. После прекращения саморазогревания реакционную смесь нагревали, по окончании реакции обрабатывали аналогично (а).

Перегруппировка-расщепление соли I. а) Из 5,5 г соли I и 17,2 г кристаллической соды получили 1,3 г (43,3%) продукта кротоновой конденсаций 4-пентенала с.т. кип. 80-81°C/10 мм, n_D^{20} 1,4820, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона(2,4-ДНФГ) 109-110°C [1] и 0,00064 моля (3,2%) 4-пентенала [1].

Перегруппировка-расщепление соли II. а) Из 6,5 г соли II и 18,9 г кристаллической соды получили 0,4 г (18,6%) 3-метил-4-пентенала с т. кип 110-111°C/680 мм, n_D^{20} 1,4240, 0,6 г (21,8 %) диметил (3-метил-1,4-пентадиенил)амин с т. кип. 123-125°C/680 мм, n_D^{20} 1,4585, т. пл. 2,4-ДНФГ 82-84°C и 0,7 г (17,8%) продукта кротоновой конденсации 3-метил-4-пентенала с т. кип. 80-82°C/5мм, т. пл. 2,4-ДНФГ 102-104°C[1].

б) Из 2,87 г соли II, 0,56г едкого кали и 5,72г кристаллической соды получили 0,3 г (24%) диметил(3-метил-1,4-пентадиенил)амин с т.кип.123-125°C/680 мм, т.пл 2,4-ДНФГ 82-84 °C и 0,6 г (61,2%) 3-метил-4-пентенала с т.кин. 110-111 °C/ 680 мм, т.пл. 2,4-ДНФГ 82-84°C [1].

Результаты перегруппировки-расщепления аммониевых солей I-V под действием кристаллической соды или последней и гидроксида калия на кипящей водяной бане.

Таблица

Исход- ная соль	Условия реакции		Выходы продуктов реакции, %				Общ. выход продуктов перегр.– расщепления
	мольные кол. оснований на моль соли		прод., ч	альде- гид	ена- мин	прод. крот. конд.	
	Na ₂ CO ₃ · 10·H ₂ O	KOH					
I	3	—	2	3,2	—	43,3	89,8
II	3	—	2	18,6	21,8	17,8	76,0
	2	1	2	61,2	24,0	—	85,2
	—	1	2,5	3,0	21,6	10,2	45,0
III	3	—	2	46,2	21,4	—	67,6
	2	1	2	68,7	21,4	—	90,1
IV	3	—	2	—	67,5	—	67,5
	2	1	2	—	72,0	—	72,0
	—	3	2	—	30,8	—	30,8
V	3*	—	5	43,5	—	—	43,5
	2*	1	5	70,7	—	—	70,7

в) Под действием эквимольного количества гидроксида калия. Из 14,35 г соли, 2,8 г едкого кали и 9 мл воды получили 0,15 г (3%) 3-метил-4-пентенала, 0,9 г (10,2%) продукта кротоновой конденсации 3-метил-4-пентенала и 1,35 г (21,6%) диметил(3-метил-1,4-пентадиенил)аминa[1].

Перегруппировка-расщепление соли III. а). Из 8,7 г соли III и 21,45 г кристаллической соды получили 1,85 г (46,2%) 3-фенил-4-пентенала с т. кип. 90-92°C/2 мм, n_D^{20} 1,5280. Найдено, %: С 82,09; Н 7,58. С₁₁Н₁₂О. Вычислено, %: С 82,50; Н 7,50. Т. пл. 2,4-ДНФГ 98-100°C. ИК спектр, см^{-1} ; 1720, 2720(СНО), 730, 760, 1520, 1600, 3030, 3060(ароматич.кольцо), 910, 990, 1640, 3085(СН=СН₂), ЯМР ¹Н спектр(СCl₄), δ , м.д.; 3,0 м (2Н, СН₂=, J 7 Гц), 3,62м(1Н, СН С₆Н₅, J 8,2 и 10,0 Гц), 4,7-5,2 м (2Н, =СН₂); 5,35-6,10 м (1Н, СН=), 7,05м(6Н, С₆Н₅), 9,5 ш.с.(1Н, СНО), и 1,0 г (21,4%) диметил(3-фенил-1,4-пен-тадиенил)аминa с т. кип. 105-106°/4мм, n_D^{20} 1,5415. Найдено, %; С 83,60; Н 9,18; N 7,21. С₁₃Н₁₇N. Вычислено, %; С 83,42; Н 9,09; N 7,49. Т. пл. 2,4-ДНФГ 98-100 °С. ИК спектр, см^{-1} ; 910, 985, 1645, 3010, 3090(СН=СН₂), 1660(СН=СН), 720, 760, 1590, 3060 (ароматич. кольцо). ЯМР ¹Н спектр, (δ , м. д.; 2,52с(6Н NCH₃), 3,7 д.д. (1Н, СН С₆Н₅), 5,5-6,4 м (3Н, СН=), 4,7-5,5м(2Н, СН₂=), 5,84(1Н, СН=СН₂), 5,86м(1Н, NCH=), 7,06м (5Н, С₆Н₅).

б) Из 3,49 г соли III, 0,56 г едкого кали и 5,72 г кристаллической соды получили 1,1 г (68,7%) 3-фенил-4-пентенала с т. кип. 90-92°C/2 мм, n_D^{20} 1,5280 и 0,4 г (21,4%) диметил(3-фенил-1,4-пентадиенил)аминa с т. кип. 105-106°/4 мм, n_D^{20} 1,5415.

Перегруппировка-расщепление соли IV. а) Из 9 г IV и 32,18 г кристаллической соды получили 4,2 г (67,5%) диэтил(3,3-диметил-1,4-

пентадиенил)амин с т. кип. 65-66°/28мм, n_D^{20} 1,4400, т. пл. 2,4-ДНФГ 110°C[2,3].

б) Из 9 г соли IV, 2,1 г едкого кали и 21,45 г кристаллической соды получили 4,5 г (72,0%) диэтил(3,3-диметил-1,4-пентадиенил) амина с т. кип. 65-66°/28 мм, n_D^{20} 1,4400.

в) Из 4 г соли III, 5,5 г едкого кали и 17,8 мл воды получили 1,7 г (30,8%) диэтил(3,3-диметил-1,4-пентадиенил)амин с т. кип. 65-66°/28 мм, n_D^{20} 1,4398.

Перегруппировка-расщепление соли V. а) Из 3,73 г соли V и 8,58 г кристаллической соды получили 0,8 г (43,5%) 2-(1-метил)нафтилукусного альдегида с т. пл. 192°C, т. пл. 2,4-ДНФГ 118-119°C [7] и 0,4 г (21,6%) диметил(1-нафтилметил)амин, идентифицированного по ГЖХ, т. пл. пикрата 121-122°C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б) Из 3,73 г соли V, 0,56 г едкого кали и 5,72 г кристаллической соды получили 1,3 г (70,7%) 2-(1-метил)нафтилукусного альдегида с т. пл. 192°C, т. пл. 2,4-ДНФГ 118-119°C и 0,28 г (15,1%) диметил(1-нафтилметил)амин, идентифицированного по ГЖХ сравнением с известным образцом.

**ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՍՈՂԱՅԻ ՆՈՒԿԼԵՈՅԻԼ ՀԱՄԱԶՆԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻՊՐՕՔՍԻՆԻ ԱԶՆԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԴԻԱԼԿԻԼ(2-ԱԼԿԵՆԻԼ)
(2-ՀԱԼՈՎԵՆԷԹԻԼ)ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ-
ՃԵՂՔՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ**

Ն. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիալկիլ(2-ալկենիլ)(2-հալոգենէթիլ)ամոնիումային աղերի վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիան բյուրեղական սոդայի ազդեցությամբ: Ցույց է տրվել, որ նշված ռեակցիայում որպես հիմնային ազենտ կարելի է օգտագործել եռակի քանակությամբ բյուրեղական սոդան, առանց լուծիչի: Ռեակցիան ընթանում է ինչպես սենյակի ջերմաստիճանում, այնպես էլ տաքացմամբ: Պետք է նշել, որ ռեակցիայի արագացման և արգասիքների ելքերի բարձրացման համար պահանջվում է տաքացում: Ցույց է տրվել նաև, որ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայում բյուրեղական սոդան ոչ միայն կարող է ծառայել որպես հիմնային ազենտ, այլև ցուցաբերել նուկլեոֆիլ համազդեցություն մոլյար քանակությամբ կալիումի հիդրօքսիդի հետ զուգակցված՝ բերելով վերախմբավորման-ճեղքման արգասիքների ելքերի նկատելի բարձրացման:

**NUCLEOPHILIC ASSISTANCE OF CRISTALLINE SODA
IN REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF
DIALKYL(2-HALOGENOETHYL)AMMONIUM SALTS UNDER
THE ACTION OF POTASSIUM HYDROXIDE**

N. R. HOVHANNISSYAN, J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN

The rearrangement-cleavage of dialkyl(2-alkenyl)(2-halogenoethyl)ammonium salts under the action of crystalline soda is studied. It is shown that for rearrangement-cleavage of mentioned quaternary ammonium salts may be used crystalline soda in threefold amount as an alkaline agent without a solvent. The reaction proceeds at room temperature and by heating. It should be noted that for acceleration of the reaction and the yield increase of rearrangement-cleavage products heating up to 90°C is required. It is also shown that in the rearrangement-cleavage reaction crystalline soda may display the nucleophilic assistance together with equimolar amount of potassium hydroxide leading to visible increase of yields of rearrangement-cleavage products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян А.Т., Инджикян М.Г., Багдасарян Г.Б.* // ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 2, с. 416.
- [2] *Григорян Дж.В., Кочарян С.Т., Чобанян П.С., Калдрикян З.А., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, №11, с. 909.
- [3] Авт. свид. 602495(1977). СССР/ Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Чобанян П. С. //Б. И. 1078, №14.
- [4] *Бабаян А.Т., Григорян Дж.В., Геворкян А.Ж., Чобанян П.С.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №12 с. 987.
- [5] Авт. свид. 1028664 (1982). СССР / *Григорян Дж.В., Геворкян А.Ж., Галоян А.М., Бабаян А. Т.*// Б. И. 1983, №26.
- [6] *Галоян А.М., Григорян Дж.В., Бабаян А.Б.* // ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 3, с. 512.
- [7] *Оганесян Н.Р., Григорян Дж.В., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, №11, с. 700.