

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

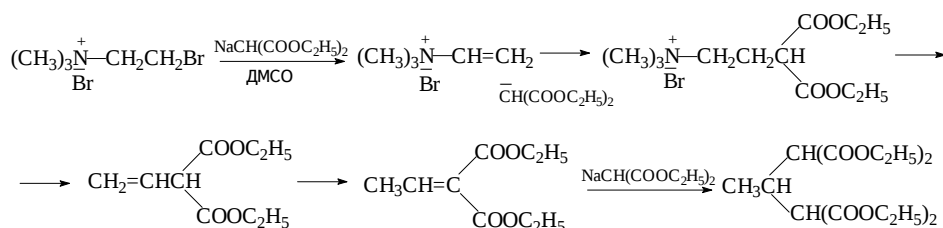
УДК 547.333.4

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АНИОНА МАЛОНОВОГО ЭФИРА ПО α,β -НЕПРЕДЕЛЬНОЙ СВЯЗИ ТРИМЕТИЛВИНИЛАММОНИЙБРОМИДА

В отличие от винилфосфониевых и винилсульфониевых солей присоединение нуклеофилов к виниламмониевым солям, насколько нам известно, не изучено.

Нами найдено, что триметилвиниламмонийбромид, промежуточно образующийся из β -бромэтильного аналога, взаимодействует с натриймалоновым эфиром с образованием 2-метил(тетраэтоксикарбонил)пропана с выходом ~42%.

Реакция, по всей вероятности, протекает по схеме:



Альтернативный путь с промежуточным образованием в результате β -распада ацетилена и его последующим реагированием с натриймалоновым эфиром нам кажется менее вероятным.

Взаимодействие триметил(2-бромэтил)аммонийбромид с натриймалоновым эфиром. К смеси 9 г малонового эфира и 13 мл ДМСО добавляли 1,3 г натрия. Реакционную смесь перемешивали при 35-40°C до практически полного растворения натрия, после чего порциями добавляли 7,4 г триметил(2-бромэтил)аммонийбромид и продолжали перемешивание при 45-50°C в течение 4 ч. Затем добавляли диэтиловый эфир и воду, эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные экстракты сушили над сульфатом магния и перегоняли. Получили(0,6 г (11,5%) этилового эфира этилиденмалоновой

кислоты. Т. кип. 97-100°C/1 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4330. ИК спектр, γ , cm^{-1} : 1640, 3030, 3070 (CH=C), 1070, 1130, 1735 (COO). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д. (J, Гц) 1,83д(3H, CH₃CH=, J 8,2), 1,28т(6H, CH₃CH₂, J 7,1), 4,03к(4H, CH₃CH₂), 5,90-6,02м(1H, CH=). Найдено, %: С 57,53; Н 8,07. С₉H₁₄O₄. Вычислено, %: С 58,06; Н 7,53; и 4 г (41,6%) 2-метил(тетраэтоксикарбонил)пропана с т. кип. 170-173°C/4 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4420. ИК спектр, γ , cm^{-1} : 1075, 1130, 1735 (COO). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д. (J, Гц) 2,31д(3H, CH₃CH, J 9,0), 1,17т(12H, CH₃CH₂, J 7,1), 2,80к(1H, CH₃CH, J 7,2), 3,45д(2H, CHCOOEt, J 7,2), 4,03к(3H, CH₃CH₂, J 7,1). Найдено, %: С 56,04(Н 8,00. С₁₆H₂₆O₈. Вычислено, %: С 55,49; Н 7,51.

ИК спектры записаны на спектрометрах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР¹H ползчены на Япек2роме2ре Varian "Mercury-300" Я рабочей чаЯ2о2ой 300,075 МГц.

ՄԱԼՈՆԱԹԹՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ԱՆԻՈՆԻ ՄԻԱՅՈՒՄԸ ՏՐԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԱՄՈՆԻՈՆԻՄԻ ԲՐՈՄԻԴԻ α,β -ՉԱԳԵՑԱԾ ԿԱՊԻՆ

Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ տրիմեթիլ- β -բրոմեթիլամոնիումի բրոմիդից միջանկյալ առաջացած տրիմեթիլվինիլ-ամոնիումի բրոմիդը փոխազդում է մալոնաթթվի դիմեթիլէսթերի հետ, և որպես ռեակցիայի արգասիք առաջանում է 2-մեթիլ(տետրաէթօքսիկարբոնիլ)պրոպան:

THE JOINING OF THE MALONIC ETHER ANION TO THE α,β -UNSATURATED LINK OF TRIMETHYL VINYLAMMONIUM BROMIDE

S. T. KOCHARYAN, V. S. HOVSEPYAN,
A.V. BABAKHANYAN and S. A. HOVAKIMYAN

It is shown that trimethylvinylammonium bromide, intermediately formed from β -bromomethyl analogue, interacts with natriummalonic ether with the formation of 2-methyl(tetraethoxycarbonyl)propan.

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван
Армянский государственный педагогический
университет им. Х. Абовяна(Ереван

Տ. ԿՈՇԱՐՅԱՆ
Վ. Ս. ՕՎՍԵՊՅԱՆ
Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ
Ս. Ա. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ

Поступило 26 IV 2005