

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

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

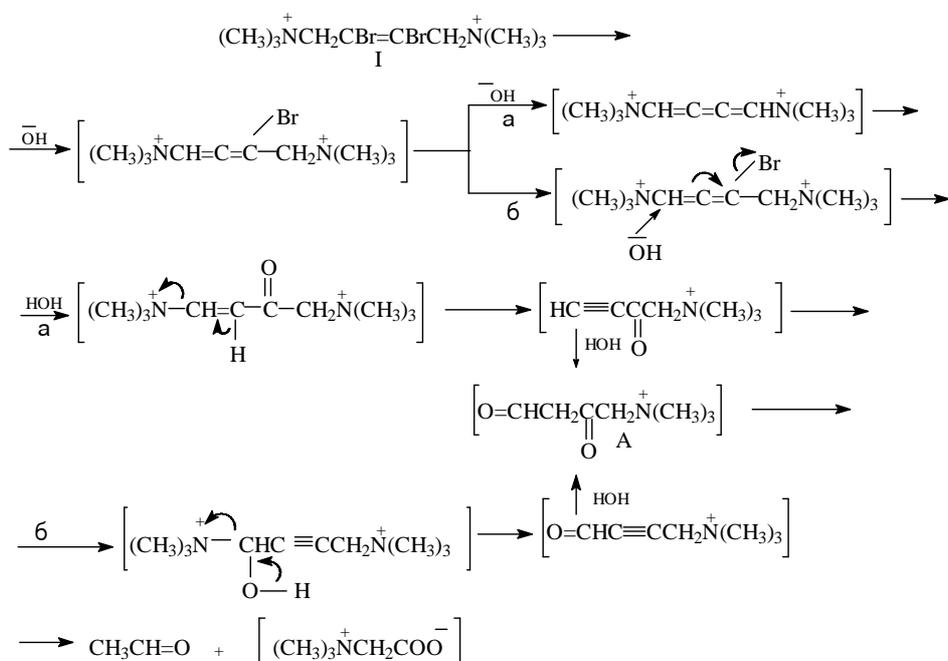
УДК 542.942.8

**ОБРАЗОВАНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПРИ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСЩЕПЛЕНИИ 1,4-БИСТРИМЕТИЛАММОНИЙ-2,3-ДИБРОМ-2-БУТЕНДИЙОДИДА**

Взаимодействие 1,4-бистриметиламмоний-2,3-дибром-2-бутендийодида (I) со спиртовым раствором едкого кали через алленовый интермедиат приводит к 1-триметиламмоний-4,4-диэтокси-2-бутинийодиду [1].

При водно-щелочном расщеплении соли I нами в качестве безазотистого продукта реакции неожиданно выделен ацетальдегид с выходом 80,5%, идентифицированный в виде 2,4-динитрофенилгидразона (2,4-ДНФГ). Строение последнего доказано с помощью ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии.

Образование ацетальдегида в этой реакции можно представить двумя альтернативными схемами (а) и (б).



По всей вероятности, промежуточно образовавшееся β-дикарбонильное соединение (A) в реакционных условиях разлагается с образо-

ванием ацетальдегида и бетаина, продукты разложения которого нам пока не удалось идентифицировать.

Спектры ЯМР сняты на спектрометре Varian “Mercury-300” с рабочей частотой 300,077 и 75,463 МГц, соответственно для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Хим.сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта – ТМС.

**Исходная аммониевая соль I** синтезирована согласно [1]. К раствору 3 г (0,0051 моля) соли I в 25 мл воды при 25° добавляли 4,16 мл (0,015 моля) 3,7 N водного раствора гидроксида кали. Через 2 ч отгонкой под умеренным вакуумом (40-50 мм рт ст) отгоняли образовавшийся триметиламин. Обратным титрованием титрованного раствора соляной кислоты в поглотителях определено образование  $\approx 0,005$  моля (99%) триметиламина. Реакционный остаток экстрагировали диэтиловым эфиром. Из эфирного экстракта количественно осаждено 0,92 г (80,5%) 2,4-ДНФГ ацетальдегида с т.пл. 145°C. Лит. 146°C (*i*-форма) [2]. Спектр ЯМР,  $\delta$ , м.д., J (Гц);  $^1\text{H}$ : 2,08 д (3H,  $\text{CH}_3$ , J=5,4), 7,93 д (1H,  $\text{CH}=\text{CNH}$ , J=9,6), 7,98 к (1H,  $\text{CHCH}_3$ , J=5,4), 8,24 д.д. (1H,  $\text{NO}_2\text{C}=\text{CNO}_2$ , J=2,6), 11,33 ш (1H, NH);  $^{13}\text{C}$ : 18,209, 116,00, 122,52, 128,16, 128,81, 136,40, 144,53, 149,79.

### ԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ 1,4-ԲԻՍՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ-2,3-ԴԻԲՐՈՄ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՋՐԱ-ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

S. A. ՄԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ.ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԲՈՇԱՐՅԱՆ

*Ցույց է տրվել ,որ 1,4-բիստրիմեթիլամոնիում-2,3-դիբրոմ-2-բուտենի ջրա-հիմնային ճեղքման արդյունքում անսպասելիորեն որպես ոչ ազոտային արգասիք առաջանում է ացետալդեհիդ, որը նույնացվել է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնի տեսքով: Առաջարկվել են ացետալդեհիդի ստացման հնարավոր մեխանիզմները:*

### FORMATION OF ACETOALDEHYDE UPON AQUEOUS-ALKALINE CLEAVAGE OF 1,4-BISTRIMETHYLAMMONIUM-2,3-DIBROMO-2-BUTENEDIODIDE

T. A. SAHAKYAN, A. Kh. GYULNAZARYAN and S. T. KOCHARYAN

Upon aqueous-alkaline cleavage of 1,4-bistrimethylammonium-2,3-dibromo-2-butenediiodide as a nitrogen-free reaction product was unexpectedly isolated acetaldehyde identified as 2,4-dinitrophenyl hydrazone. Possible mechanisms of its formation have been proposed.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Кочарян С.Т. // Хим.ж.Армении. 2004, т. 57, №1-2, с. 154.  
[2] Словарь органических соединений, М., ИЛ, 1949, т. 1, с.4.

Институт органической химии  
НАН Республики Армения, Ереван

Т.А.СААКЯН  
А.Х.ГЮЛЬНАЗАРЯН  
С.Т.КОЧАРЯН

Поступило 26 IV 2005