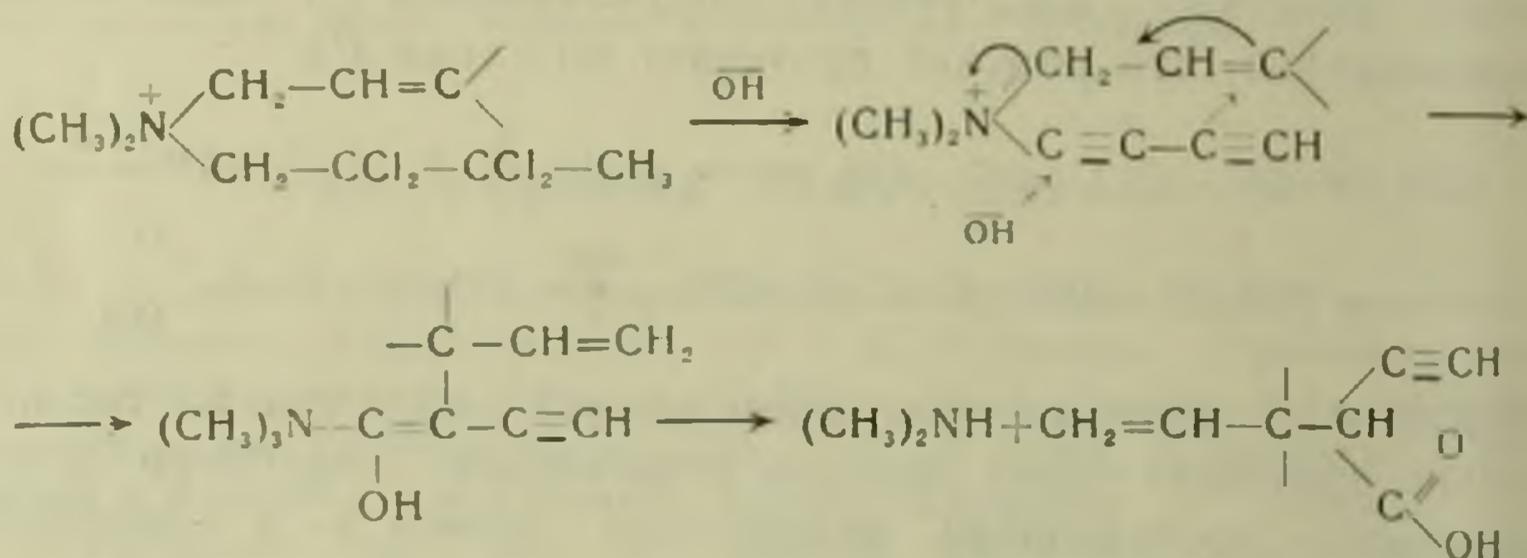


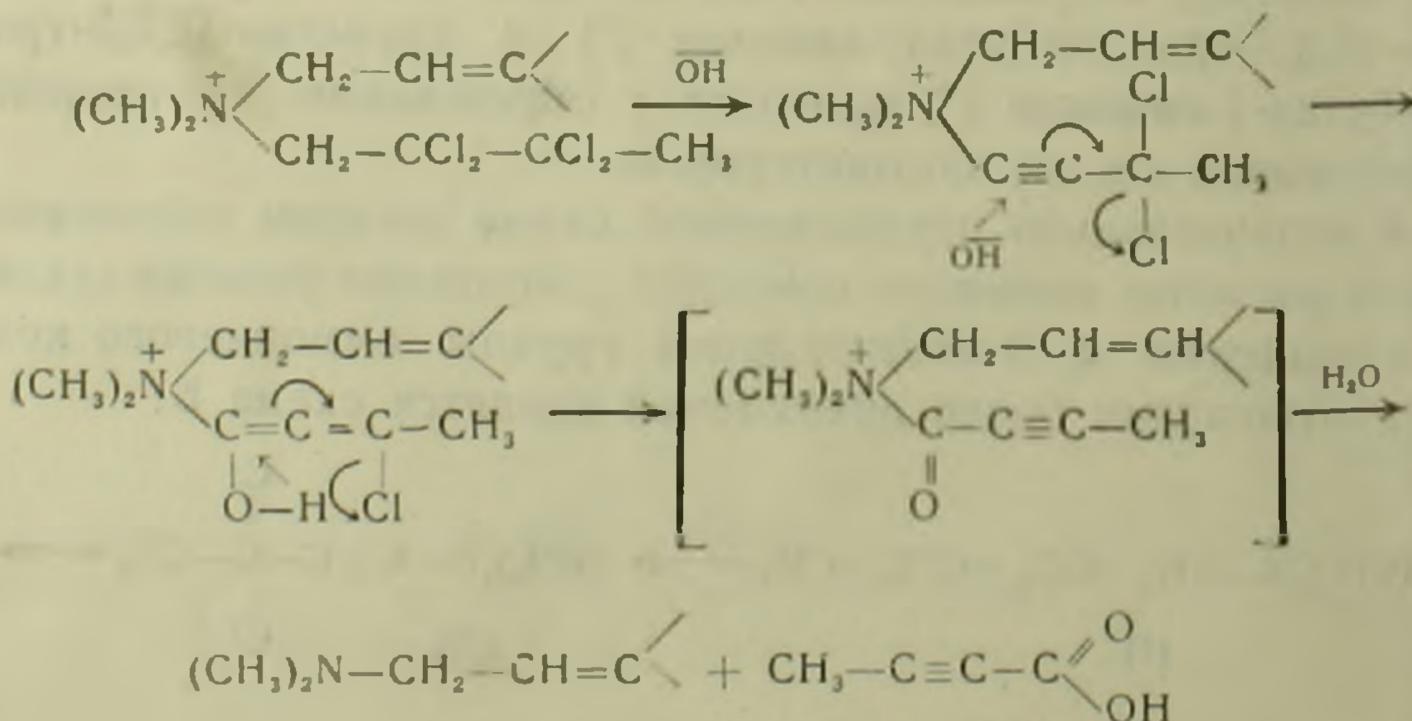
Согласно этой схеме водородные атомы  $\delta$ -положения в процессе не принимают участия, и минерализация хлора из  $\gamma$ -положения происходит через реакцию нуклеофильного замещения в результате атаки гидроксильным ионом  $\alpha$ -углеродного атома промежуточно образовавшейся  $\alpha, \beta$ -непредельной группы.

Открытая в нашей лаборатории реакция перегруппировки-расщепления (<sup>1</sup>) которой подвергаются четвертичные аммониевые соли, способные при взаимодействии с водной щелочью промежуточно образовать аммониевый комплекс, содержащий  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \gamma$ -непредельные группы, давала нам возможность сделать выбор между схемами А и Б.

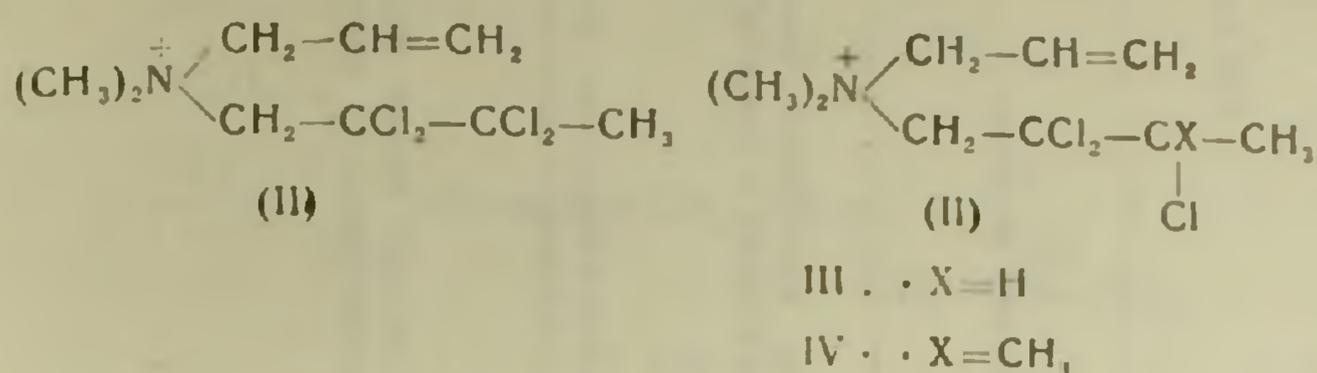
Если реакция протекает по схеме А, тогда, при наличии в изучаемой аммониевой соли аллильного типа группы, реакция взаимодействия с водной щелочью приведет к промежуточному образованию комплекса, содержащего  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \gamma$ -непредельные группы, а следовательно, будет иметь место реакция перегруппировки-расщепления:



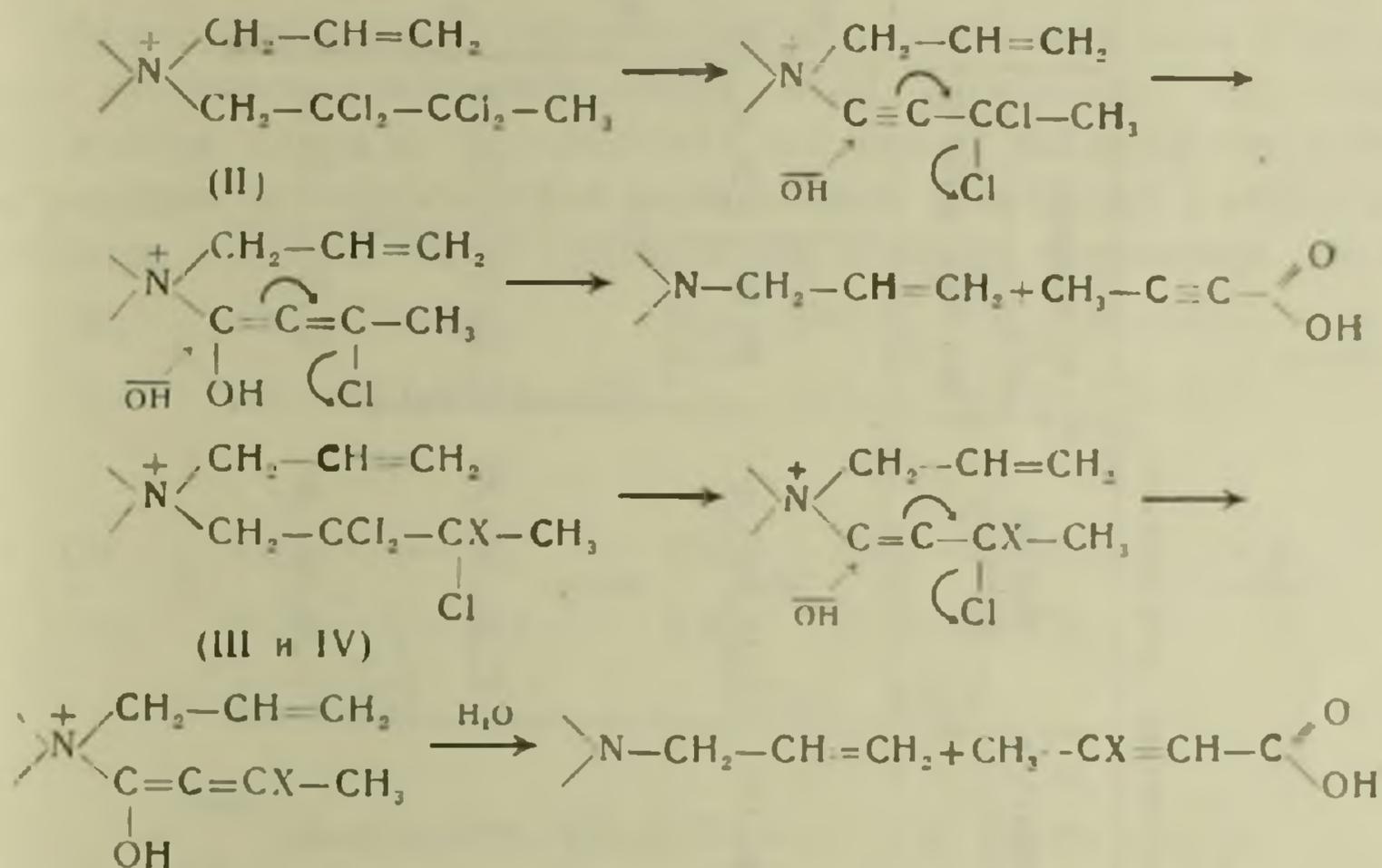
В противном случае, т. е. при протекании реакции по схеме Б, взаимодействие с водной щелочью должно привести к отщеплению третичного амина и образованию карбоновой кислоты за счет одной лишь группы, содержащей атомы хлора:



С этой целью мы изучили воднощелочное расщепление солей II, III и IV



В результате реакции были получены диалкилаллиламины и, соответственно, тетроловая, кротоновая и метилкротоновая кислоты. Следовательно, надо полагать, что реакция протекает согласно схеме



Как это ясно видно из этих схем, при замене водной щелочи спиртовым раствором алкоголята натрия в случае солей III и IV можно ожидать реакции перегруппировки-расщепления с отщеплением вторичного амина и образованием  $\alpha$ -замещенной карбоновой кислоты. Что же касается соли II, то в этом случае и при взаимодействии со спиртовым раствором алкоголята натрия реакция перегруппировки-расщепления не может иметь места. И действительно, поставленные опыты вполне оправдали наши ожидания. При взаимодействии соли II со спиртовым раствором алкоголята натрия были получены диметилаллиламин и ортоэфир тетроловой кислоты. В то время как при взаимодействии солей III и IV со спиртовым раствором алкоголята натрия были получены диметиламин и карбоновые кислоты, содержащие 7 и, соответственно, 8 углеродных атомов в молекуле:

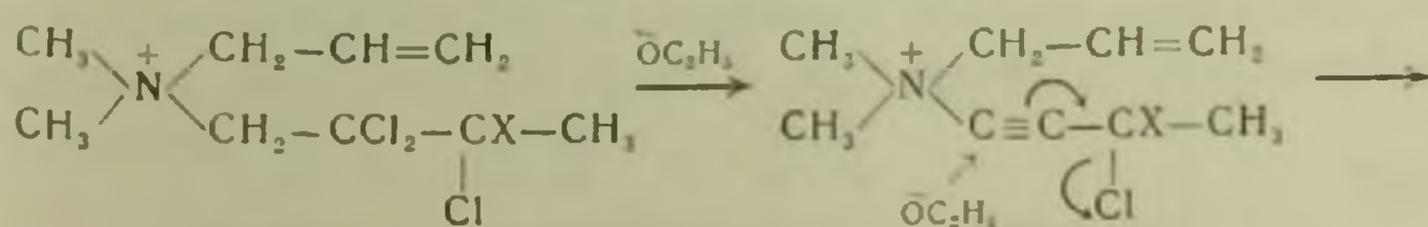


Таблица 1

## Четвертичные соли аммония

№№ солей	Структурная формула	Выход в %	Температура плавления в	Брутто формула	% ионного Br		Условия реакции
					найлено	вычисл.	
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^+ \diagup \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \end{array}$	94	146—147	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NCl}_4\text{Br}$	22,24	22,22	Многочасовое кипячение амина и бромистого аллила в ацетоне.
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{CCl}} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^+ \diagup \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \end{array}$	98	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NCl}_3\text{Br}$	22,90	23,56	Четырехчасовое кипячение амина и бромистого аллила в ацетонитриле
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^+ \diagup \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \end{array}$	95	—	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NCl}_3\text{Br}$	25,05	24,58	Амин и бромистый аллил в ацетонитриле кипятились 15 часов



Результаты реакции расщепления четвертичных аммониевых солей

Исходная четвертичная соль аммония	Аминные продукты расщепления (выход в %)	Безазотистые продукты расщепления (выход в %)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^- \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_3 \\ \text{(I) (a)} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (90)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ (70)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^- \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_3 \\ \text{(I) (б)} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (81)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ (54)
$\begin{array}{c} \text{CN}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^- \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \\ \text{(II) (a)} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (90)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ (90)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^- \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \\ \text{(II) (б)} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (70)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ (38)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^- \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \\ \text{(III) (a)} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (80)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ (80)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^- \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \\ \text{(III) (б)} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (36)  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (17)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (32)
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \diagup \text{N}^+ \diagdown \\ \text{CH}_3 \diagdown \text{N}^- \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \\ \text{(IV) (б)} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (19)  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (37)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$ (13)

действием водной щелочи (а) и спиртовым раствором этилата натрия (б) при комнатной температуре

Т. кип. (давление в мм)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Брутто формула	MR <sub>D</sub>		Примечание
				найдено	вычислено	
—	—	—	—	—	—	(I)
70—72 (9)	0,9680	1,4551	—	—	—	Взаимодействие с соляной кислотой приводит к этиловому эфиру тетроловой кислоты.
—	—	—	—	—	—	Т. пл. 75°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом
71—75 (9,5)	0,9780	1,4533	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> F	51,16	51,31	Взаимодействие с соляной кислотой приводит к этиловому эфиру тетроловой кислоты. При непосредственной обработке реакционной смеси соляной кислотой выход этилового эфира тетроловой кислоты—67%  Т. пл. 70°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.
102—105 (7)	0,9783	1,4560	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	38,89	39,67	По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу и двойную связь, сопряженную с карбонильной группой.
123—124 (30)	1,0191	1,4700	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	34,48	35,06	По данным ИК спектра вещество содержит незамещенную винильную группу и двойную связь, сопряженную с карбонильной группой.

**Ջուրոդային ամոնիակային աղերի կլոնային ճեղքման ռեակցիայի ժամանակ օրգանապես կապված բյուրի միներալացման պրոցեսի բիմիզը**

Նախկինում ցույց էր տրվել, որ 2, 2, 3, 3-տետրաբլորբուտիլ (<sup>1</sup>), 2, 2, 3-ադիբլորբուտիլ (<sup>2</sup>) և 2, 2, 3-տետրատրիբլոր 3-մեթիլ բուտիլ (<sup>3</sup>) խմբեր պարունակող շրջադային ամոնիակային աղերի ջրահլուծային ճեղքման ժամանակ դրանում են համապատասխանաբար՝ տետրոլաթթու, կրոտոնաթթու և մետիլկրոտոնաթթու: Այդ կարբոնաթթուների ստացման ռեակցիայի համար առաջարկված էր A սխեման, ըստ որի բլորբուտիլների միներալացումն ընթանում է դեհիդրոբլորացման միջոցով α և β դիրքերի ջրածինների պրոտոնացման ճեղքմանով: A սխեմայում վիճարկելի էր ամոնիակային կոմպլեքսում α, β-չհաղեցած խմբի նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիայի հնարավորությունը: Այդ տեսակետից ավելի ընդունելի է B սխեման, ըստ որի γ-դիրքի բլորբուտիլների միներալացումն ընթանում է միջանկյալ գոյացած α, β-չհաղեցած խմբի α-ածխածնի վրա դիրքերի խմբի հարձակումով: Վերջին սխեման փորձնականորեն հաստատված է վերախմբավորման-ձեղքման ռեակցիայի օղնաթյամբ:

Գտնված են ամոնիակային աղերի նոր սխեմաներ, որոնք նատրիումի ալիոնումի ազդեցությամբ ընդունակ են ենթարկվելու վերախմբավորման-ճեղքման՝ առաջացնելով α-տեղակալված չհաղեցած կարբոնաթթուների էսթերներ:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

<sup>1</sup> А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, ЖОХ, 26, 1945 (1956). <sup>2</sup> А. Т. Бабаян, А. А. Григорян и Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 29, 386 (1959). <sup>3</sup> А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 31, 825 (1961). <sup>4</sup> А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 35, 2, 75 (1962); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ДАН АрмССР, 34, 4, 172 (1962). А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян и Р. Б. Минасян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 15, 6, 567 (1962).