

УДК 542.924 + 547.333.4

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

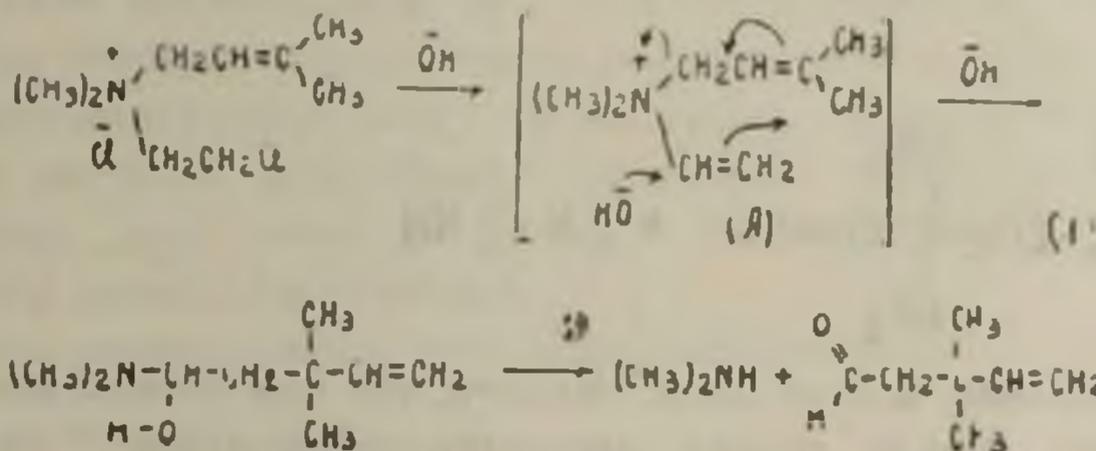
Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян.

Л. Х. Гамбурян, В. А. Паронян

Перегруппировка-расщепление четвертичных солей аммония

(Представлено 22/X 1975)

Соли четырехзамещенного аммония, содержащие 2,3-непредельную группу наряду с потенциально 1,2-непредельной, в водно-щелочной среде подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием карбонильного соединения и вторичного амина (1) согласно схеме



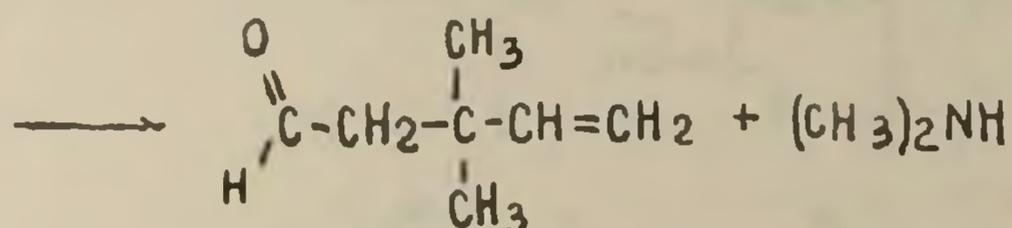
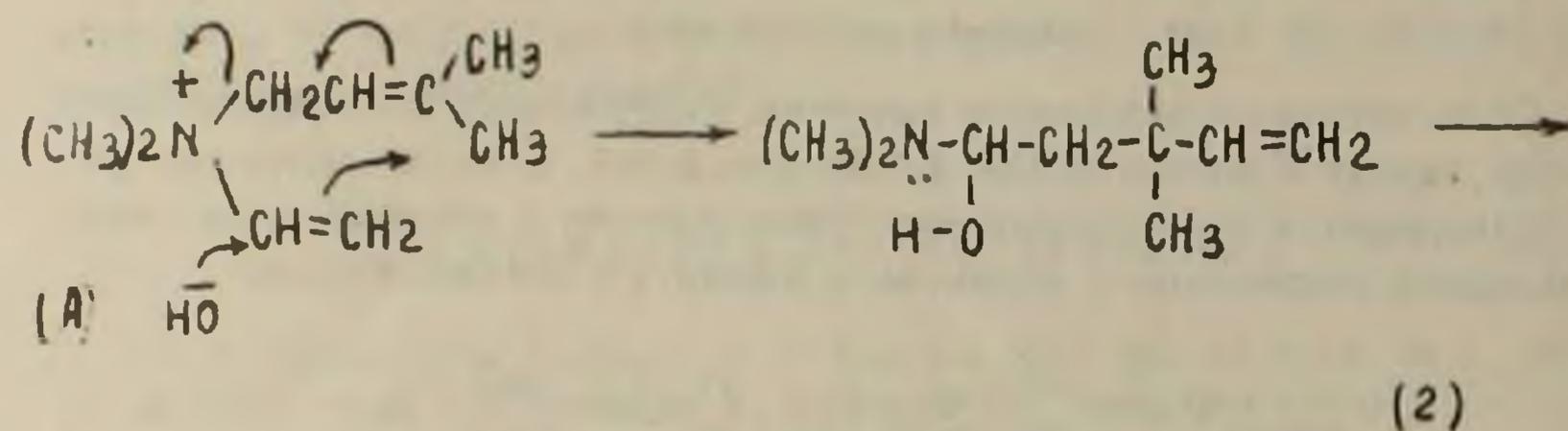
Как уже сообщалось (2), попытка выделить промежуточную енаммониевую соль (А) взаимодействием водных растворов эквимольных количеств едкого кали и хлористого диметил(3-метил-2-бутенил)-(2-хлорэтил) аммония при 20—25° не увенчалась успехом. Щелочь полностью расходуется и половина исходной соли возвращается без изменения. Это указывает, что в названных условиях скорость первой стадии, т. е. дегидрохлорирования с образованием енаммониевой соли, значительно уступает скорости второй стадии реакции—перегруппировки-расщепления образовавшейся енаммониевой соли, при которой тратится вторая молекула щелочи.

Дальнейшими исследованиями, проведенными на примере бромистой (I) и хлористой (II) солей диметил(3-метил-2-бутенил) (2-галондэтил) аммония, установлена возможность изменения соотношения скоростей обеих стадий как природой растворителя, так и температурой. Полученные результаты приведены в таблице. Они показывают, что в 80% метанолю-водном растворе при 20—25° после 24 часового взаимодействия эквимольных количеств I и II и едкого натра дегидрогалондирование происходит на 78 и 72% соответственно. Выходы альдегида достигают 79 и 67% соответственно. Основная часть диметиламина, естественно, остается в реакционной смеси в виде галондводородной

соли. Свободного аммиака выделено 12 и 23% соответственно. Примерно аналогичные результаты получены и под действием метилата натрия в метаноле. При этом вторая стадия настолько замедляется по сравнению с первой, что при 0° при 20-часовом взаимодействии эквимольных количеств соли I и метилата натрия в абсолютном метаноле дегидробромирование достигает до 82%, выход альдегида всего 27%.

Таким путем удалось выделить промежуточную аммониевую соль и установить, что скорость перегруппировки в этаноле ниже чем в воде и еще меньше в ацетонитриле.

Вторая стадия изучаемой реакции представляет собой на наш взгляд нуклеофильное замещение с переносом реакционного центра, сопровождающееся внутримолекулярным С-алкилированием (схема 2)



Следовательно, можно было ожидать, что при повышении температуры реакции первая стадия—дегидрогалондирование, являющаяся реакцией отщепления ускорится сильнее и можно будет достигнуть более высокого процента дегидрогалондирования под действием эквимольного количества щелочи. Это оказалось вполне справедливым и в водном растворе. Так, например, при взаимодействии заранее подогретых до 90—95° водных растворов эквимольных количеств соли I и едкого натра с последующим 30 минутным нагреванием на кипящей водяной бане дегидрохлорирование доходит до 87% и выход альдегида 50%.

В 200 мл метанола растворяется 0,1 г/моль испытуемой соли (I или II) и добавляется 100 мл 1N водно-метанольного раствора едкого натра. На следующий день титрованием пробы определяется количество образовавшегося ионного галонда. Осаждением 2,4-динитрофенилгидразона, весовым путем определяется количество карбонильного соединения. Результаты приведены в таблице.

Смешиваются заранее подогретые до 90—95° водные растворы эквимольных количеств аммониевой соли и едкого натра. После 30 минутного нагревания на кипящей водяной бане, выделившийся верхний слой отделяется, добавляется к нему эфирный экстракт реакционной смеси, сушится и перегоняется. В отогнавшемся эфире, титрованием, определяется количество свободного диметиламина. Перегонкой остатка выделяется 3,3-диметил-4-пентеналь с т. к. 127—128°, температура

пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110°. В водном слое реакционного остатка, титрованием, определяется количество образовавшегося ионного галонда.

Таблица 1

Результаты взаимодействия эквимольных количеств солей диметил (3-метил-2-бутенил) (2-галондэтил) аммония и щелочи

$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \\   \\ \text{X}^- \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{X} \end{array}$	Растворитель	Щелочь	Температура	Продолж. час	Продукты реакции выходы в %		
					альдегид	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	дегидрогалондирован.
I Br	CH <sub>3</sub> OH 80% Вода 20%	NaOH	20—25	24	79	12	78
II Cl			.	.	67	23	72
I Br	CH <sub>3</sub> OH абс.	CH <sub>3</sub> ONa	.	.	80	25	80
I Br	.	.	0	20	27	10	82
I Br	.	.	20—25	0,5	35	12	65
I Br	.	.	40	0,5	67	12	87
I Br	Вода	NaOH	90—95	0,5	50	—	87

Водный слой выпаривается досуха и экстрагируется абсолютным спиртом. После отгонки спирта остаток перекристаллизовывается, выделяется бромистоводородная соль диметиламина. Остаток, выделенный из маточного раствора, представляет по данным тонкослойной хроматографии смесь двух солей.

Результаты приведены в таблице

Аналогично проводились и остальные эксперименты.

Институт органической химии

Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ակադեմիկոս՝ Ա. Խ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱՄՐՈՒՐՅԱՆ, Վ. Ա. ԳԱՐՈՆՅԱՆ

### Չորսորդային ամոնիումային աղերի վերախմբավորում-ճեղգումը

Նախկինում ցույց էր տրվել (<sup>1</sup>), որ 2,3-չհագեցած և 2-հալոգենէթիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը ջրային հիմքի ազդեցության տակ ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղգման, առաջացնելով կարբոնիլային միացություն և հրկրորդային ամին: Պարզվել էր նաև (<sup>2</sup>), որ միջանկյալ ենամոնիումային աղի առաջացման արագությունը անհամեմատ փոքր է նրա հետագա վերախմբավորման արագությունից:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրվել, որ այդ երկու ռեակցիաների արագությունների հարաբերությունը խիստ կախված է լուծիչի բնույթից և ջերմային պայմաններից: Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Այսպիսով հնարավոր է դարձել անչափ միջանկյալ ենամոնիումային աղը և ցույց տալ, որ նրա վերախմբավորումը առավել արագ է ընթանում ջրում, ավելի դանդաղ է թանուլում և էլ ավելի դանդաղ ացետոնիտրիլում:

### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм. ССР, т. 34, № 2 (1962). <sup>2</sup> А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 34, 416 (1964).