

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

LXVIII. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ
 СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 1-АЛКОКСИ-2-БРОМЭТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Р. Б. МИНАСЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 23 VI 1969

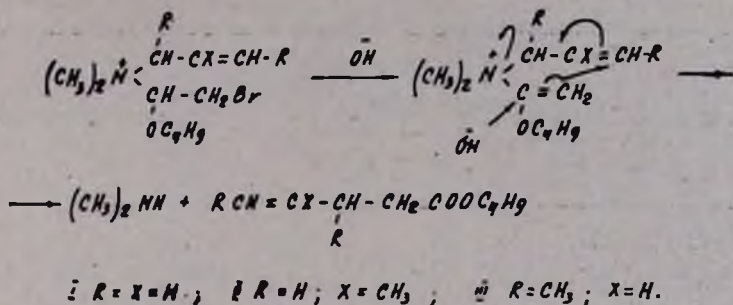
Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 1-бутоксигруппы 2-бромэтильную группу, подвергаются реакции перегруппировки-расщепления с образованием в качестве безазотистых продуктов, исключительно сложных эфиров ненасыщенных карбоновых кислот. Установлена возможность нуклеофильного замещения или гидратации α -алкоксивинильной группы в четвертичных аммониевых солях в воднощелочной среде.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 1-этоксигруппы 2-бромэтильную группу, под действием водной щелочи подвергаются сначала дегидробромированию, а затем реакции перегруппировки-расщепления с образованием сложных эфиров или продуктов их гидролиза — свободных кислот [1].

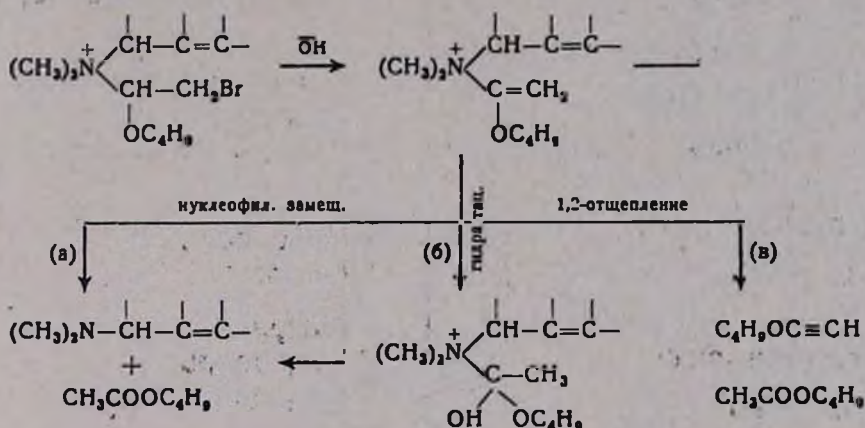
В настоящей работе установлено, что замена этоксиальной группы на буюксиальную полностью подавляет щелочной гидролиз, приводя к образованию исключительно сложных эфиров ненасыщенных карбоновых кислот. Так, при воднощелочном расщеплении бромистого диметилаллил(1-буюкси-2-бромэтил)аммония (I) в качестве единственного безазотистого продукта реакции перегруппировки-расщепления был получен буютиловый эфир буютен-3-карбоновой кислоты (64%).

Аналогично, взаимодействие со щелочью бромистых солей диметилметаллил(1-буюкси-2-бромэтил)- и диметил- α -метилкротил(1-буюкси-2-бромэтил)аммония привело к образованию буютиловых эфиров 3-метилбуютен-3-карбоновой (59%) и 2-метилпентен-3-карбоновой (63%) кислот:

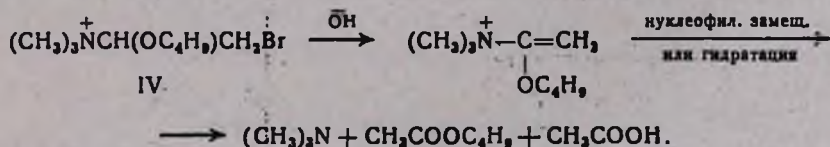


Следует отметить, что во всех случаях наряду с реакцией перегруппировки-расщепления имело место образование бутилацетата и соответствующего третичного амина.

Для образования бутилацетата из солей I—III теоретически возможны следующие пути:



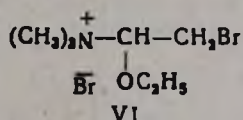
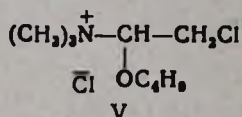
Для выяснения пути образования бутилацетата нами подвергнута воднощелочному расщеплению триметиламмониевая соль IV; при этом продукты расщепления не были обработаны кислотой. Безазотистыми продуктами реакции оказались бутилацетат (64%) и уксусная кислота (9%):



В продуктах не удалось обнаружить и следов бутоксиацетилена. Специально поставленным опытом показано, что бутоксиацетилен не превращается полностью в бутилацетат в условиях воднощелочного расщепления. Таким образом, путь (в) отпадает и остается предположить, что бутилацетат образуется либо в результате нуклеофильного замещения (а), либо в результате гидратации (б).

Исходные соединения	Ионный галогид, % (N, %)		Продукты расщепления
	най- дено	вычис- лено	
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array} \quad \text{I} $	24,05 (4,52)	23,19 (4,05)	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array} \quad \text{II} $	22,83 (4,43)	22,16 (3,87)	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array} \quad \text{III} $	*	*	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{NCH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br}^- \quad \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \quad \text{IV} $	25,50 (4,65)	25,08 (4,38)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ CH_3COOH
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{NCH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{Cl}^- \quad \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \quad \text{V} $	16,31 (6,68)	15,43 (6,08)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ CH_3COOH
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{NCH}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{Br}^- \quad \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \quad \text{VI} $	(5,13)	(4,81)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ CH_3COOH

Сходные результаты были получены и при расщеплении соли V:



Расщепление же соли VI привело к образованию триметиламина (52%), диметиламина (6%) и уксусной кислоты (50%).

Результаты расщепления всех изученных солей приведены в таблице.

Отметим, что расщепление гидроокиси триметил(1-этоксивинил)аммония исследовалось Аренсом с сотрудниками [2]. По утверждению авторов, в результате реакции ими были получены триметилами, гид-

Таблица

Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %				Колич. образ. Бг, 2-ном/ 2-моль соли
					С		Н		
					найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
71,8									
5,2									0,87
6,0	115—117/680	$C_9H_{12}O_2$		1,4001					
63,6	75—77/15	$C_9H_{10}O_2$	0,8818	1,4248	68,95	69,23	10,31	10,25	
73,8									
17,9									1
15,4	115—117/680	$C_9H_{12}O_2$		1,4001					
58,8	90—92/15	$C_{10}H_{14}O_2$	0,8811	1,4381	70,65	70,58	10,01	10,58	
54,0									
	113—114/680								0,91
28,6	115—117/680	$C_9H_{12}O_2$		1,4001					
59,7	87—89/10	$C_{11}H_{20}O_2$	0,8985	1,4390	70,68	71,13	10,79	10,86	
76,3									
76,7	115—117/680	$C_8H_{12}O_2$	—	1,4001					0,98
9,2									
90,5									1
76,7									
7,7									
58,8									
6,5									0,97
50,0									

роокись тетраметиламмония, этилацетат, диметиламин и этоксиацетилен. Однако в экспериментальной части упоминаются только два последних продукта, количественные данные о которых не приводятся.

Экспериментальная часть

Четвертичные соли получены медленным прикапыванием третичного амина (в случае солей I—III) или эфирного раствора триметиламина (в случае солей IV—VI) к охлаждаемому до -10° раствору 1-букси-1,2-дибромэтана [3] в сухом эфире (на 0,1 моля компонентов бралось 30 мл абс. эфира). Температуры плавления солей из-за их гигроскопичности определить не удалось.

Соль III получить в чистом виде не удалось. Она получается в виде смеси с бромгидратом. Количество соли в смеси установлено на основании данных анализа. Полученная смесь непосредственно вводилась в реакцию расщепления. Выходы продуктов расщепления в таблице рассчитаны на чистую соль.

Диметилаллил- и диметилметаллиламины [4, 5] получены по прописям.

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с 3-кратным мольным количеством водного раствора едкого кали оставлялась на ночь в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. Затем титрованием амина определялся процент расщепления и в случае необходимости смесь нагревалась на кипящей водяной бане. Остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялись получающиеся в реакции сложные эфиры.

Бутилацетат идентифицирован с помощью газо-жидкостной хроматографии (сравнение с известным образцом), ненасыщенные сложные эфиры — с помощью данных ИК спектров, свидетельствующих о наличии незамещенной винильной группы и сложноэфирной группировки (920, 995, 1120, 1140, 1160—1185, 1250, 1640, 1730, 3080 см^{-1}).

Обратным титрованием солянокислых растворов определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой извлекались свободные амины, которые идентифицировались по отсутствию депрессии температур плавления проб смешения с известными образцами. В опытах расщепления солей I и IV—VI разделение вторичного и третичного аминов проводилось по [1]. В остатке в реакционной колбе титрованием определялось общее количество ионного галоида. Подкислением и экстрагированием эфиром извлекались карбоновые кислоты.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXVIII. 1-ԱՆԿՈՔՄԻ-2-ԲՐՈՄԷԹԻՆ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՓՈՒՄԸ

Ռ. Բ. ՄԻՆԱՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալին չորրորդալին ամոնիումալին աղերը, որոնք ալիլալին տիպի խմբի հետ մեկտեղ պարունակում են նաև 1-էթօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ, ջրալին հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի, առաջացնելով էսթերներ կամ համապատասխան կարբոնաթթուներ:

Ներկա աշխատանքում ջուլց է տրված, որ էթօքսի խմբի փոխարինումը բուտօքսի խմբով լրիվ կերպով կասեցնում է հիմնային հիդրոլիզը, բերելով բացառապես չհագեցած կարբոնաթթուների էսթերների առաջացմանը: Ցուլց է տրված նաև, որ I—III աղերի ջրա-հիմնային ճեղքման ժամանակ վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի հետ մեկտեղ տեղի է ունենում նուկլեոֆիլ տեղակալման (կամ հիդրատացման) ռեակցիա: Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 572 (1965).
2. J. F. Arens, J. G. Bouman, D. H. Koerts, Rec. trav. chim., 74, 1040 (1955).
3. J. F. Arens, Rec. trav. chim., 74, 273 (1955).
4. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 449 (1963).
5. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, К. А. Рашмаджян, ЖОрХ, 3, 432 (1967).