

under basic catalysis conditions forming 2,2-dialkyl-3a-methyl-3a,4-dihydroisoindolinium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 2, вып. 2, с. 325.
2. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Чухаджян Эл. О., Киноян Ф. С. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 2, с. 149.
3. Инджикян М. Г., Авазова Р. А., Бабаян А. Т. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1965, т. 18, № 5, с. 500.
4. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Шахатуни К. Г., Линделан С. В., Стручков Ю. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 37, № 1, с. 44.
5. Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Шахатуни К. Г., Бабаян А. Т. — ХГС, 1989, № 5, с. 615.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 245—249 (1991 г.)

УДК 542.947+547.333/656/657

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССХV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП У АЗОТА НА РЕАКЦИЮ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ α -НАФТИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Дж. В. ГРИГОРЯН, Н. Р. ОГАНЕСЯН и А. Т. БАБАЯН

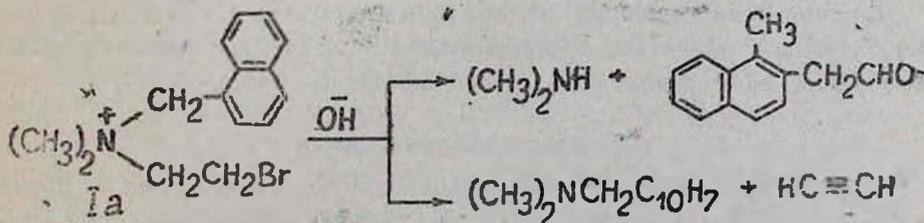
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 1991

Изучено влияние алкильных групп у азота на реакцию ароматического нуклеофильного замещения в четвертичных аммониевых солях (ЧАС), содержащих α -нафтилметильную группу наряду с 2-бромэтильной или 1-этоксиг-2-бромэтильной группой. Показано, что региоселективность реакции сильно зависит от характера заместителей у четвертичного азота.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

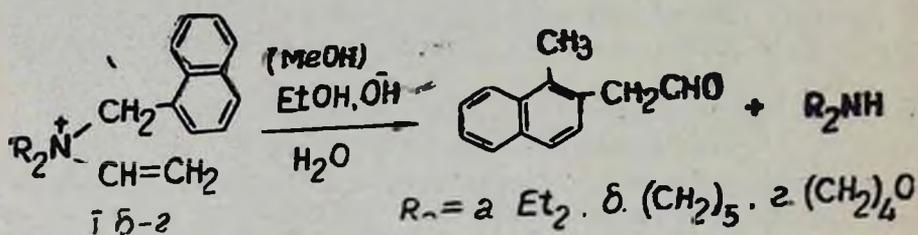
Ранее нами было показано [1], что потенциальные енаммониевые соли, содержащие α -нафтилметильную группу, под действием водной щелочи подвергаются ароматическому нуклеофильному замещению, и что в случае аммониевой соли, содержащей в качестве потенциальной винильной группы 2-бромэтильную, реакция сопровождается β -отщеплением винильной группы.



Известно, что в ЧАС, содержащих наряду с группами аллильного типа потенциальные α,β -непредельные группы, при замене у четвертичного азота метильных групп на этильные увеличивается доля реакции перегруппировки-расщепления [2].

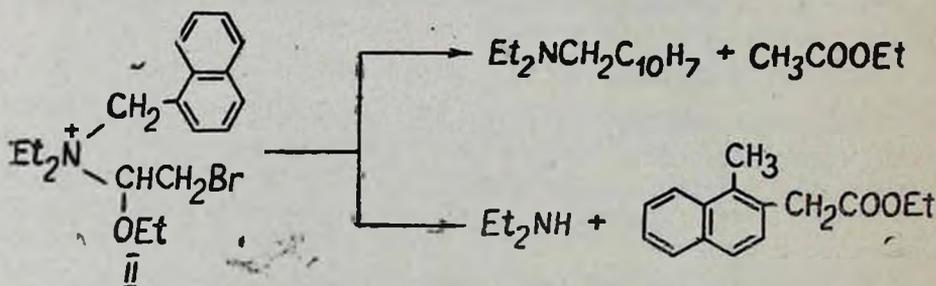
В настоящей работе изучено влияние природы алкильных групп у азота на ход реакции перегруппировки-расщепления на примере солей Ia-г и II, содержащих α -нафтилметильную группу. В отличие от диметил(2-бромэтил)(1-нафтилметил)аммония (Ia), диэтильные (Iб), пиперидининовые (Iв) и морфолининовые (Iг) аналоги почти не растворимы в воде. Поэтому расщепление проводили метанольно-водной и этанольно-водной щелочью. Исследования показали, что в отличие от [2] замена метильных групп на этильные приводит к резкому понижению доли перегруппировки-расщепления.

Аналогично ведут себя в этих же условиях соли, содержащие пиперидининовые и морфолининовые группы. Результаты приведены в табл. 1.



В продуктах реакции не обнаружен уксусный альдегид, что указывает на отсутствие гидратации винильной группы в аммониевом комплексе, наблюдающейся в солях с α -ацетиленовой группировкой [3, 4]

Расщепление соли II метанольной щелочью привело к образованию наряду с продуктами перегруппировки-расщепления диметил(1-нафтилметил)амин и этилацетата.



В продуктах реакции не обнаружены следы этоксиацетилена. Образование этилацетата протекает либо в результате нуклеофильного замещения, либо гидратации этоксивинильной группы [5].

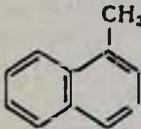
Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборе «UR-20» в вазелиновом масле или в виде брикетов с КВг. ТСХ четвертичных аммониевых солей про-

ведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—бензол:этанол:уксусная кислота:вода, 1:7:6:4. Проявитель—пары йода. Чистоту и идентичность контролировали ГЖХ на приборе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности (колонка—Сromaton N-AW-НМДС+ 5%, Е-301, l = 2 м, d = 3 мм). Газ-носитель—гелий (V = 60—80 мл/мин). Температура 50—200°.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей Ia-г и II с едким кали в водно-метанольной среде

Исходная соль	Продукты реакции (выход %)	
	б. азотистый продукт	амин
Ia	альдегид I (67,9)	(CH ₃) ₂ NH (58,6)
	HC≡CH —	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₁₀ H ₇ (22,2)
Iб	альдегид Ia (27,3)	(C ₂ H ₅) ₂ NH (22,6)
	HC≡CH —	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C ₁₀ H ₇ (66,1)
Iв	альдегид III (14,3)	(CH ₃) ₂ NH (12,8)
	HC≡CH —	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₁₀ H ₇ (66,7)
Iг	альдегид I I (12,9)	O(CH ₃) ₂ NH (4,5)
	HC≡CH —	O(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₁₀ H ₇ (60,1)
II	 (17,2)	(C ₂ H ₅) ₂ NH (19,6)
	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (50,8)	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C ₁₀ H ₇ (59,1)

Получение ЧАС. Диалкил(2-бромэтил)(1-нафтилметил)аммониевые соли получали взаимодействием диалкил(1-нафтилметил)аммина с 3-кратным мольным количеством дибромэтана на кипящей водяной бане в течение 2—3 дней. Соль II получали по [1]. Выходы, т. пл., данные ТСХ и ИК спектров приведены в табл. 2.

Щелочное расщепление соли Ia. К 5,4 г (0,0144 моля) соли в 19,2 мл метанола добавляют 8,4 г (0,036 моля) едкого кали, растворенного в 6 мл воды, и нагревают при 90—92° в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником, соединенным последовательно со склянками Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты и раствор Илловская. После этого реакцию смесь экстрагируют эфиром, эфирный экстракт подкисляют соляной кислотой, отделяют эфирный слой и сушат. После отгонки эфира получают 1,8 г (67,9%) 2-(метил)нафтилуксусного альдегида (III) с т. пл. 192° [1]. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 119° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Подщелочением солянокислого слоя выделяют 0,6 г (22,2%) диметил(1-нафтилметил)аммина, идентифицированного по ГЖХ, т. пл. пикрата 121—122°. Обратным титрованием солянокислого раствора обнаруживают

0,00844 моля (58,6%) диметиламина с т. пл. пикрата 154—155°. Во время реакции выделяется ацетилен, дающий темно-красный осадок с раствором Илловская. В остатке из реакционной колбы титрованием обнаруживают 0,01296 г-ат нонного брома.

Таблица 2

Данные элементного анализа и физико-химические константы аммониевых солей 16-г

Соли	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R _f	ИК спектр, ν , см ⁻¹
			Br	N		Br	N		
16	98,3	92	39,26	3,00	C ₁₇ H ₂₃ NBr ₂	39,80	3,49	0,42	710, 760, 1520, 1580, 1600, 3030 3060 (нафт. кольцо)
1в	95,1	165	38,50	3,78	C ₁₈ H ₂₃ NBr ₂	38,74	3,39	0,48	730, 790, 1520, 1600, 3015, 3050 (нафт. кольцо)
1г	90,0	151	39,21	3,00	C ₁₇ H ₂₁ NBr ₂	40,10	3,51	0,40	

Расщепление соли 16. Аналогичным образом из 12,8 г (0,03 моля) соли 16, 4,2 г (0,075 моля) едкого кали, 12,6 мл метанола и 3 мл воды получают 1,5 г (27,3%) альдегида III с т. пл. 192° и с т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 119°, 4,2 г (66,1%) диэтил(1-нафтилметил)-амина с т. кип. 138—139°/4 мм, n_D^{20} 1,5895 и 0,00678 моля (22,6%) диэтиламина (по титрованию), т. пл. оксалата 217—218°, идентифицированных по ГЖХ.

Расщепление соли 1в. Аналогичным образом из 12,4 г (0,03 моля) соли 1в, 4,2 г (0,075 моля) едкого кали, 20 мл метанола и 3 мл воды получают 0,8 г (14,3%) альдегида III с т. пл. 192° и с т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 119°, 4,3 г (66,7%) N-(1-нафтилметил)пиридина с т. кип. 154—155°/2 мм, n_D^{20} 1,5995 и 0,00384 моля (12,8%) пиперидина (по титрованию), т. пл. пикрата 151—152°, идентифицированных по ГЖХ.

При проведении реакции в присутствии этанола из тех же количеств исходных соединений получают 1,2 г (22,4%) альдегида III, 0,00657 моля (21,9%) пиперидина и 4 г (60%) N-(1-нафтилметил)пиперидина.

Расщепление соли 1г. Аналогичным образом из 12,0 г (0,03 моля) соли 1г, 4,2 г (0,075 моля) едкого кали, 20 мл метанола и 3 мл воды получают 0,7 г (12,9%) альдегида III с т. пл. 192° и с т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 119°, 4,1 г (60,1%) N-(1-нафтилметил)морфолина с т. кип. 153—155°/2 мм, n_D^{20} 1,6025 и 0,00345 моля (4,5%) морфолина (по титрованию) с т. пл. пикрата 145—146°, идентифицированных по ГЖХ.

Расщепление соли II. Аналогично предыдущему из 15,3 г смеси, состоящей из 0,02 моля соли II и 0,02 моля гидробромида диэтил(1-нафтилметил)амин, 3,92 г (0,07 моля) едкого кали, 13 мл метанола и 3 мл воды получают 0,00392 моля (19,6%) диэтиламина (по титрованию), 6,8 г (0,0318 моля) диэтил(1-нафтилметил)амин с т. кип. 135°/4 мм, идентифицированных по ГЖХ, 0,9 г (50,8%) этилацетата с т. кип. 70—71°/680 мм, идентифицированного по ГЖХ и 0,8 г (17,2%) этилового эфира 2-(1-метил)нафтилуксусной кислоты с т. пл. 214—215° [1].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCXV. ԱԶՈՏԻ ՄՈՏ ԳՏԿՎՈՂ ԱԿԻԼ ԵՄԵՐԻ ԲՆՈՒՑԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ α-ՆԱՓԹԻԼՄԵԹԻԼ ԿՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՃԵՂԳՄԱՆ ՎԵՐԱԵՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՎՐԱ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Է Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ազոտի մոտ գտնվող ալկիլ խմբերի ազդեցությունը 1-նաֆթիլմեթիլ խմբի հետ մեկտեղ 2-բրոմէթիլ- կամ 1-էթօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերում արոմատիկ նոսկւ- չեթիլ տեղակալման ռեակցիայի վրա: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի ըն- թացքը խիստ կախված է ալկիլ խմբերի բնույթից:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXV. THE INFLUENCE OF ALKYL GROUP AT NITROGEN ATOM ON THE REACTION OF REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF THE AMMONIUM SALTS CONTAINING α-NAPHTHYLMETHYL GROUP

J. V. GRIGORIAN, N. R. HOVHANNISSIAN and A. T. BABAYAN

The influence of alkyl group at nitrogen atom on the reaction of aromatic nucleophilic substitution reaction in quaternary ammonium salts containing 1-naphthylmethyl group together with 2-bromoethyl or 1-ethoxy-2-bromoethyl group has been studied. It has been shown that the regioselectivity of the reaction depends markedly on the nature of the substituents at quaternary nitrogen atom.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян Н. Р., Григорян Дж. В., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 700.
2. Инджикян М. Г., Айвазова Р. А., Овакимян М. Ж., Бабалян А. Т. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1965, т. 18, № 6, с. 560.
3. Бабалян А. Т., Григорян А. А., Григорян А. Н. — ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1827.
4. Бабалян А. Т., Григорян Дж. В., Чобанян П. С., Бабалян Г. Т. — ДАН АрмССР, 1979, т. 68, № 1, с. 42.
5. Минасян Р. Б., Инджикян М. Г., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 3, с. 234.