

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+542.951.8+547.23+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СXLVII. ВЛИЯНИЕ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ
 РАСЩЕПЛЕНИИ СМЕШАННЫХ 1,4-бис-ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ
 СОЛЕЙ С 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ОБЩЕЙ ГРУППОЙ

Т. А. СЛАКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и А. Т. БАБАЯН

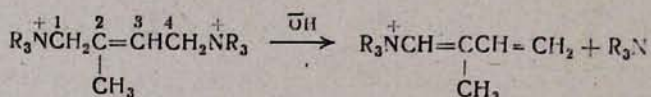
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 II 1980

Изучено влияние состава алкильных групп в аммониевом комплексе на первую стадию щелочного расщепления несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей, содержащих 2-метил-2-бутениленовую или 2-бутениленовую общую группу. Показано, что при этом отщепляется преимущественно третичный амин за счет аммониевой группы, несущей больший положительный заряд.

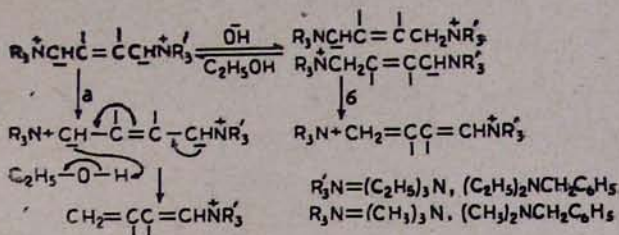
Табл. 1, библиографических ссылок 7.

Щелочное расщепление симметричных 1,4-бис-триалкиламмоний-2-метил-2-бутенов происходит ступенчато, с промежуточным образованием солей 1-триалкиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена [1—3].



Объяснялось это эффектом сопряжения метильной группы, снижающим протонную подвижность водорода у С₄ по сравнению с водородом у С₁.

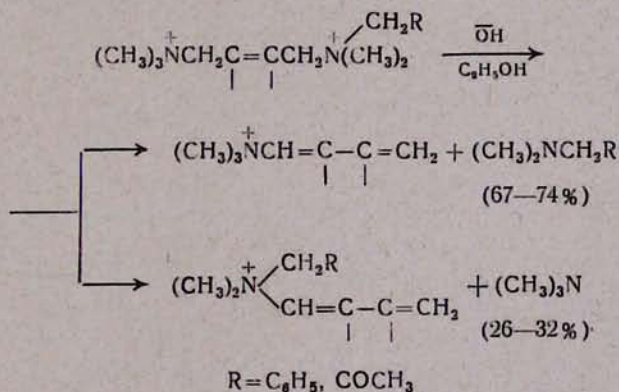
На примере несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей с 2-метил-2-бутениленовой или 2-бутениленовой общей группой и с триметил- и триэтиламмониевыми группами в одном случае, и с диметилбензил- и диэтилбензиламмониевыми группами в другом, было показано, что независимо от строения общей непредельной группы легче и быстрее отщепляются амины, содержащие метильные группы [4, 5]. Таким образом, решающим фактором направления реакции является не образование карбаниона, а следующая за ним стадия, т. е. перенос заряда, приводящий к отщеплению третичного амина. Процесс этот можно представить следующими двумя схемами:



Согласно (а), дважды ионизированная молекула диаммониевой соли отщепляет третичный амин аммониевой группы, несущей больший положительный заряд, с образованием карбеноидной системы, нейтрализующейся 1,4-переносом электронов второго карбаннонного центра и захватом протона из среды. Согласно схеме (б), происходит 1,4-перенос электронов с отщеплением третичного амина от аммониевой группы, несущей больший положительный заряд.

В данной работе нами на примере несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей I—VIII (табл.) сравниваются по легкости отщепления триэтиламин с диметилбензил- и диметилацетониламинами (I—IV) и диметилбензиламины с диметилацетонил- и диметилкарбметоксиметиламинами (V—VIII).

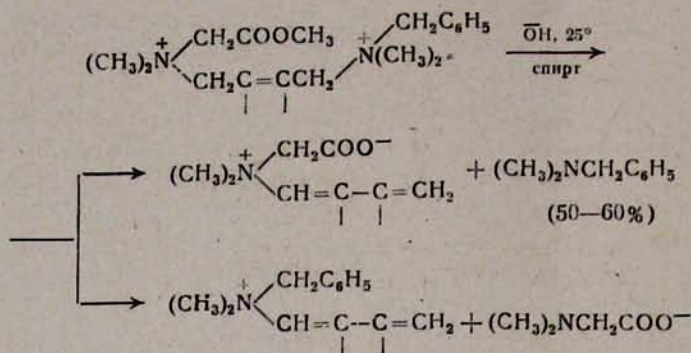
Можно было полагать, что в солях I—IV легче отщепятся диметилбензил- и диметилацетониламины, учитывая, что в них одна из метильных групп заменена бензильной или ацетонильной. И действительно, во всех случаях диметилбензил- (I—III) и диметилацетониламины (IV) отщепляются почти в 2 раза легче, чем триэтиламин.



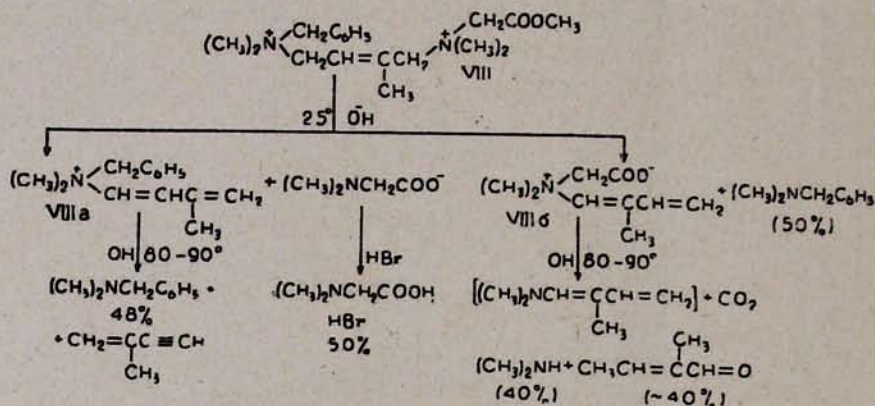
Полученные результаты подсказывали равновероятность 4,1- и 1,4-отщепления в соли V, что подтвердилось ее расщеплением, при котором были получены почти равные количества диметилбензил- и диметилацетониламинов (табл.).

При расщеплении смешанных 1,4-бис-аммониевых солей (соли VI—VIII), содержащих, с одной стороны, диметилбензильную, с другой — диметилкарбметоксиметильную группу, бралось 2-кратное мольное количество щелочи, учитывая возможность гидролиза сложноэфирной груп-

пы. Единственным аминным продуктом реакции при 25° оказался диметилбензиламин (50—60%). Можно было полагать, что расщепление происходит равновероятно за счет протонизации водородных атомов у C₁ и C₄ и наряду с диметилбензиламином отщепляется диметиламиноуксусная кислота, остающаяся в растворе в виде калиевой соли.



В связи с этим реакционный остаток соли VIII был подвергнут дальнейшему щелочному расщеплению при 80—90°. При этом промежуточно образовавшиеся диенаммониевые соли VIIa и VIIб должны были расщепиться с образованием диметилбензиламина и изопропенилацетилена (из VIIa), диметиламина, α-метилкротонового альдегида и углекислого газа (из VIIб).



И действительно, все вышеуказанные продукты, в том числе и гидробромид диметиламиноуксусной кислоты, были выделены и идентифицированы, что подтверждает справедливость предложенной схемы.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. ГЖХ осуществлялась на хроматографах «Хром-31» (колонка—5% апиезона L+10% твин-40 на целите-545, газ-носитель—He, V=60—80 мл/мин, l=1 м, d=6 мм), ЛХМ-8МД (колонка—5% силиконовый эластомер Е-301 на хроматоне

N-AW-HMDS, газ-носитель—He, $V=60-70$ мл/мин, $l=2$ м, $d=3$ мм). Исходные соли получались согласно [6].

Общее описание спирто-щелочного расщепления солей I—VIII при 25°.

В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, приемником, а для солей I—IV и с системой поглотителей с титрованной соляной кислотой, вносились в случае солей I—V эквимольные количества титрованного спиртового раствора соли и едкого кали. В случае солей VI—VIII бралось 2-кратное мольное количество щелочи. После 24-часового выдерживания реакционной смеси при 25° в случае солей I—IV образовавшийся газообразный амин отгонялся в вакууме. Обратным титрованием содержимого поглотителей определялось количество триметиламина. Затем реакционный остаток, как и реакционные смеси в случае солей V—VIII, разбавлялся водой и экстрагировался эфиром. В эфирном экстракте титрованием определялось количество диметилбензил- или диметилацетониламина, чистота которых проверялась ГЖХ. В случае соли V титрованием эфирного экстракта определялось общее количество диметилбензил- и диметилацетониламинов, соотношение которых определялось ГЖХ. Данные приведены в таблице.

Спирто-щелочное расщепление 1-диметилбензиламмоний-4-диметилкарбметоксиметиламмоний-3-метил-2-бутендибромиды (VIII) при 25° (24 часа), затем при 80—90° (1 час).

В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, приемником и поглотителями с титрованной соляной кислотой вносилось 10 мл (0,005 моля) 1 н спиртового раствора соли VIII и 2,5 мл (0,01 моля) 4 н едкого кали. Реакционная смесь выдерживалась при 25° 24 часа, после чего фильтрацией было выделено 0,9 г (0,0075 моля, 75%) КВг. М. в. найд. 121. Фильтрат разбавлялся водой и экстрагировался эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружено 0,0025 моля (50%) диметилбензиламина. Согласно ГЖХ, чистый. Газообразного амина не обнаружено. Затем к реакционной смеси добавлялось 2,5 мл (0,01 моля) 4 н спиртового раствора едкого кали и реакционная смесь выдерживалась при 80—90° 60 мин. В поглотителях с соляной кислотой обнаружено 0,002 моля (40%) диметиламина. Т. пл. пикрата 155°. Отдельным опытом показано, что при этом образуется изопропенилацетилен, дающий желтый осадок ацетиленида меди с раствором Илосвая. После температурной обработки реакционная смесь и отгон экстрагировались эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружено 0,0024 моля (48%) диметилбензиламина. После подкисления эфирного экстракта в эфирном слое обнаружено карбонильное соединение. Т. пл. семикарбазона 195—196°. Согласно [1], т. пл. семикарбазона димера α -метилкротонового альдегида 195°. Количественно осаждено 0,34 г (40%) 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 150—151°. В ИК спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для сопряженных двойных связей, бензольного кольца, C=N и NH групп (1500, 1525, 1560, 1590, 1630, 3090, 3110, 3300 см^{-1}). Остаток реакционной смеси подкислялся бромистоводородной кислотой. В поглотителях с раствором гидроксида бария обнаружен

Щелочное расщепление смешанных 1,4-бис-триалкиламмониевых солей с 2,3-непредельной общей группой эквимольным (соли I—V) и 2-кратным молярным количеством (соли VI—VIII) спиртовой щелочи при 25°, 24 часа

Соединение	Исходная соль (т. пл., °C)	% расщепления	Соотношение аминов (соли I—IV), количество амина, % (соли VI—VIII)		
			(CH ₃) ₃ N	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ NCH ₂ COCH ₃
I	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\left(\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \end{array}\right)\overline{\text{Br}}$ (178)	97,2	26,5	73,5	—
II	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\left(\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \end{array}\right)\overline{\text{Br}}$ (121—122)	91,4	32,5	67,5	—
III	$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\overline{\text{Br}}$ (136—137)	96,3	31,4	68,6	—
IV	$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3\overline{\text{Br}}$ (217—218)	97,0	25,7	—	74,3
V	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\left(\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \end{array}\right)\overline{\text{Br}}$ (134—135)	95,3	—	50,7	49,3
VI	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\left(\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array}\right)\overline{\text{Br}}$ (159—160)	—	—	62,5*	—
VII	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\left(\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array}\right)\overline{\text{Br}}$ (80)	—	—	49,1*	—
VIII	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\left(\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right)\overline{\text{Br}}$ (117—118)	—	—	50,0*	—

* Второй продукт реакции — диметиламиноуксусная кислота — остается в растворе в виде калиевой соли.

белый осадок карбоната бария. После отгонки растворителей и отделения органической части от неорганической выделено 0,46 г (0,0025 моля 50%) гидробромида диметиламиноуксусной кислоты с т. пл. 158—159°. Согласно [7], т. пл. 158—160°. М. в. найд. 189, 8. $C_4H_{10}NO_2Br$. М. в. выч. 184. ИК спектр, cm^{-1} : 1745, 3400—3500 (COOH группа).

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLVII. Հեռուստող ԽՄՐԻ ԱԶԿԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2,3-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԸՆԿԷՆՈՒՐ ԽՈՒՄԲ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԽԱՌԸ 1,4-բիս-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

S. A. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամոնիակային կոմպլեքսի ալկիլ խմբերի բնույթի ազդեցությունը 2-մեթիլ-2-բուտենիլենիլ- և 2-բուտենիլենիլ ընդհանուր խումբ պարունակող ոչ սիմետրիկ 1,4-բիս-տրիալկիլամոնիումային աղերի ճեղքման առաջին փուլի ուղղություն վրա: Ցույց է տրված, որ հիմնականում պոկվում է այն երրորդային ամինը, որը գտնվում է ալկիլ մեծ դրական լիցք կրող ամոնիակային խմբի մոտ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLVII. THE INFLUENCE OF THE LEAVING GROUP DURING THE
ALKALINE CLEAVAGE OF MIXED 1,4-bis-TRIALKYLAMMONIUM SALTS
CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS

T. A. SAAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN and A. T. BABAYAN

The influence of alkyl groups at the nitrogen atom on the direction of the alkaline cleavage of 1,4-bis-(trialkylammonium)-2-butenes and 2-methyl-2-butenes has been studied and it has been shown that preferably is eliminated that tertiary amine which is near ammonium nitrogen carrying a more positive charge.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
2. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 411 (1964).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОрХ, 1, 2115 (1965).
4. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 1026 (1977).
5. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 712 (1979).
6. А. Х. Гюльназарян, Г. Т. Мартиросян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).
7. W. K. Anslow, H. King, Biochem. J., 22, 1253 (1928); C. A., 23, 1111 (1929).