

УДК 542. 921

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП У АММОНИЕВОГО АЗОТА НА РЕГИОХИМИЮ ЩЕЛОЧНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ 1,4-БИСАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С 2,3-ДИБРОМБУТ-2-ЕНИЛЕНОВОЙ ОБЩЕЙ ГРУППОЙ

Саакян Т.А., Маркарян Н.О., Гюльназарян А.Х., Манукян М.О.

Институт органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН РА, Ереван, e-mail: NANRAIFOK54@mail.ru

Исследовано водно- и спирто-щелочное расщепление 1,4-бис (диметилэтил-, диэтилметил и диметилфенацил)-2,3-дибромбут-2-ениленаммоний дигалоген-идов. Показано, что в отличие от их триметильного аналога, во всех случаях расщепление протекает в довольно жестких условиях (высокие температуры, избыток щелочи), с образованием сложной смеси продуктов.

Ключевые слова: алкильные группы, аммониевый азот, водно- и спирто-щелочное расщепление

INFLUENCE OF ALKYL GROUP NATURE ON NITROGENE ATOM OF 1,4-BISAMMONIUM SALTS WITH 2,3-DIBROMO-2-BUTENYLNIC COMMON GROUP ON REGIOCHEMISTRY OF THEIR ALKALINE HYDROLYSIS

Sahakyan T.A., Markaryan N.O., Gyulnazaryan A.K., Manukyan M.O.

Institute of organic chemistry of the Scientifically-technological centre of organic and pharmaceutical chemistry NAN RA, Yerevan, e-mail: NANRAIFOK54@mail.ru

The alkaline hydrolysis of 1,4-bis(dimethylethyl-, diethylmethyl- and dimethylphenacyl)-2,3-dibromobut-2-enylammonium dihalides in aqueous, as well as alcoholic mediums have been studied. It had been shown that unlike trimethylammonium analogs mentioned ones undergo a cleavage at more hard conditions (high temperatures, excess of alkali) in the formation of complex mixture of decomposition products.

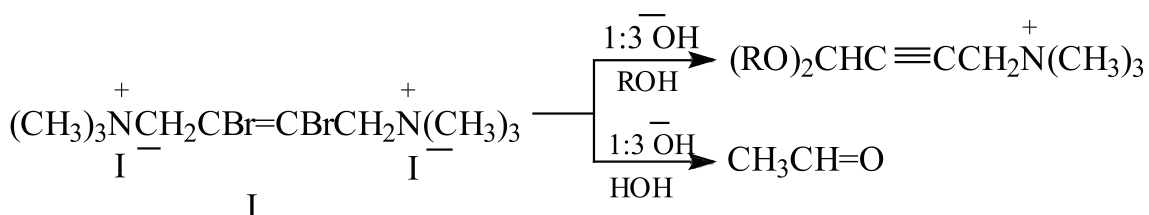
Keywords: alkyl groups, ammonium nitrogen, vodno- and spirto-alkaline cleavage

Характер алкильных групп у аммониевого азота и 2,3-общего непредельного радикала имеет определяющее влияние на региохимию щелочного расщепления 1,4-бисаммониевых солей, содержащих 2-алкенильную общую группу [3, 4].

Ранее было показано, что при наличии в 1,4-бисаммониевых солях, содержащих 2-бутениленовую общую группу, хотя бы одной фенацильной группы у атома азота, в результате щелочного расщепления, вместо ожидаемых продуктов 1,4-отщепления

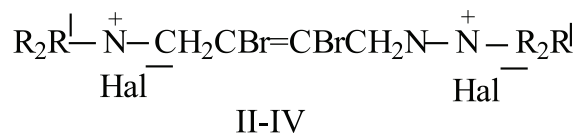
образуются продукты стивенсовской перегруппировки [1, 5].

Показано также, что спирто-щелочное расщепление 1,4-бис-триметиламмоний-2,3-дибром-2-бутен диiodида (I) при комнатной температуре происходит через алленовый интермедиат и приводит к 4,4-диалк-окси-2-бутинтриметиламмоний йодиду, в то время как водно-щелочное расщепление той же соли в тех же условиях с выходом 80% приводит к ацетальдегиду [6, 7].



В данной работе исследовано щелочное расщепление аналогов выше-указанной соли – 1,4-бисдиметилэтил- (II)-, диэтилметил- (III) – и диметилфенацил-

2,3-дибром-2-бутенилениламмоний дигалогенидов (IV). Соли (II,III) описаны в [4], данные соли (IV) приведены в экспериментальной части.



$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^1=\text{CH}_3$. Hal = I (II), $\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, Hal = I (III), $\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}^1=\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$, Hal = Br (IV)

Было показано, что расщепление солей II-IV в аналогичных условиях не приводит к ожидаемым результатам и протекает весьма сложно.

Так, если взаимодействие соли (II) с эквивалентным количеством спиртовой щелочи при 20-25 °С приводит к смеси алленового интермедиата и диалкокси производного, то в тех же условиях соль III возвращается обратно в неизменном виде. При взаимодействии же соли II с трехкратным мольным количеством спиртовой щелочи при 25 °С (условия расщепления соли (I)), согласно данным ЯМР ¹H и ИК спектроскопии, образуется сложная смесь продуктов, где идентифицированы: алленовый интермедиат, диалкокси производное и, что не наблюдается в случае соли (I), соль с концевой бро-мвинильной группой – продукт 1,4-отщепления (дублеты в спектре ЯМР ¹H при 6,3 и 6,5 м.д., поглощения в ИК спектре при 1589, 1600, 1640, 1950 см⁻¹).

Та же соль II при взаимодействии с водной щелочью (1:3, 25 °С) продуктов расщепления, в том числе карбонильного соединения, не образует, в то время как соль (I) в тех же условиях образует ацетальдегид с 80%-м выходом. Даже при 75-80 °С обнаружены лишь следы ацетальдегида. Только пятикратный избыток водной щелочи при 75-80 °С приводит к ацеталь-дегиду с выходом 55 %.

Карбонильные соединения идентифицировались в виде 2,4-динитрофенилгидразонов, не дающих депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

Аналогичная картина наблюдается и при водно- и спирто-щелочном расщеплении соли III.

При расщеплении диметилфенацил-2,3-дибром-2-бутен-иламмоний диброида (IV), по аналогии с 1,4-бисдиметилфенациламмоний-2-бутен дибромидом [3], можно было ожидать образования продуктов стивенсовской перегруппировки. Однако оказалось, что при взаимодействии со спиртовой щелочью, и при комнатной температуре и при температуре 75-80 °С (соотношение соль-щелочь 1:1) соль в неизменном виде возвращается обратно (90:%), и лишь на 10–15% происходит 1,4-отщепление, о чем свидетельствуют данные ЯМР ¹H и ИК спектроскопий (дублеты при 6,0 и 6,4 м.д. в спектрах ЯМР ¹H) и поглощения в ИК спектре в областях 1590, 1605, 1645, 1950 см⁻¹.

При попытке ввести соль (IV) в стивенсовскую перегруппировку с использованием бензольной суспензии гидроксида калия (основной агент для стивенсовской перегруппировки для большинства аммониевых солей [2]) также не удалось идентифицировать ожидаемые продукты. В этом случае также проис-

ходит лишь 1,4-отщепление с образованием соответствующей диенаммониевой соли (25-30%) о чем свидетельствуют данные ЯМР ¹H спектроскопии. Продуктов стивенсовской перегруппировки обнаружено не было.

Такое резкое различие поведения сходно построенных солей в аналогичных условиях трудно объяснить исходя лишь из электронных или стерических факторов. Но, можно полагать, что введение этильной мкм фенацильно групп у аммонийного азота каким-то образом (может и стерически) препятствует уходу брома из положения 2, тем самым препятствуя алленообразованию и как следствие – образованию диалкокси производных и карбонильных соединений.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian Mercury-300 с рабочими частотами 300.077 (¹H) в (CD₃)₂SO. Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта – ТМС.

ИК спектры получены на спектрометре Specord IR-75 в тонком слое.

Анализ методом ТСХ осуществлен на пластинах Silufol UV-254. Элюент – 1-бутанол – уксусная кислота – этанол – вода, 10:7:6:4 по объему. Проявитель – пары иода.

Температуру плавления определяли на микронагревательном столике Voetius с наблюдательным устройством РНМК-0.5.

1,4-бис(диметилфенациламмоний)-2,3-дибром-2-бутендибромид (IV).

К спиртовому раствору 6,98 г (0,01 моля) 1,4-диметиламино-2,3-дибром-2-бутена при перемешивании добавляли двукратное мольное количество (0,02 моля) фенацил бромид в спирте. На следующий день фильтровагнием отделили образовавшийся осадок. Соль промывали абс. эфиром и сушили. Получено 6,7 г (0,096 моля, 90%) 1,4-бис(диметилфенациламмоний)-2,3-дибром-2-бутендибромид (IV) в виде белого кристаллического вещества. Т.пл. 158-159 °С. R_f = 0,57. Анализ%, Найдено N 4,01, Br 22,29. C₂₂H₃₀N₂Br₂O₂. Вычислено N 3,85, Br 22,03. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. 3,61 с (12H, NCH₃), 5,22 с (4H, NCH₂CBr =), 5,75 с (4H, NCH₂CO), 7,62-8,15 м (10H, C₆H₅).

Список литературы

1. Бабаян А.Т., Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Чуркина Н.П. // Докл. АН Арм.ССР. – 1985. – Т. 81, №3. – С. 131.
2. Манукян М. О., Бабаханян А. В., Паносян Г. А. // Хим. ж. Арм. – 2007. – Т. 60, №4. – С. 865.
3. Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Бабаян А.Т. // Арм. хим. ж. – 1979. – Т. 32, № 9. – С. 712.
4. Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Бабаян А.Т. // Арм. хим. ж. – 1980. – Т. 33, № 9. – С. 722.
5. Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Чуркина Н.П., Бабаян А.Т. // ЖОРХ. – 1988. – Т.24, Вып. 10. – С. 2104.
6. Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Кочарян С.Т. // Хим.ж. Армении. – 2005. – Т. 58, № 3. – С. 122.
7. Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Маркарян Н.О., Кочарян С.Т. // ЖОХ. – 2005. – Т. 75, Вып. 11. – С. 1799.