

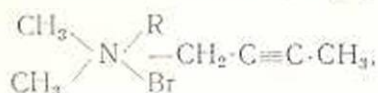
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов

Исследования в области четвертичных аммониевых солей

Сообщение IV. Расщепление солей триалкилбутиниламмония водной щелочью

Ранее было показано [1], что четвертичные аммониевые соли, содержащие радикал 3-хлорбутинил или бутинил, при нагревании с водной щелочью легко расщепляются с отщеплением третичного амина и образованием хлорпрена и винилацетилена. Было показано, что названные радикалы отщепляются легче аллила и бензила. Было интересно выяснить влияние природы радикала (R) на реакцию расщепления четвертичной аммониевой соли общей формулы:



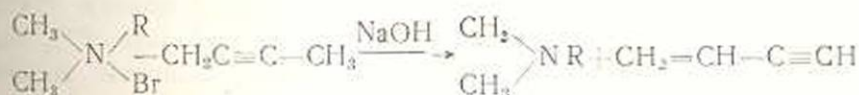
где

R = —CH₃; —C₂H₅; —nC₃H₇; —nC₄H₉; —CH₂CH=CH₂ и —CH₂·CH₂·OH.

Исходные четвертичные аммониевые соли получались взаимодействием диметилбутиниламина с соответствующим бромистым алкилом. Как и следовало ожидать, с увеличением радикала бромистого алкила способность образования четвертичной соли сильно понижается. Взаимодействие бромистого аллила происходит очень бурно и реакционную смесь приходится охлаждать.

Расщепление указанных солей осуществлялось нагреванием их с 20% водным раствором едкого натра. Во всех случаях в результате расщепления был получен третичный амин, не содержащий радикал бутинил. Безазотистой частью продуктов расщепления оказался винилацетилен. В случае бромистого диметилбутинилэтанол-аммония можно было ожидать образования уксусного альдегида. Однако в продуктах реакции нам не удалось установить наличие ни самого уксусного альдегида, ни продуктов его конденсации.

Все это показывает, что реакция расщепления протекает согласно схеме:



и лишний раз подтверждает справедливость литературных данных относительно трудности отщепления насыщенных радикалов по срав-

нению с аллилом, бензилем и им подобными радикалами при термическом расщеплении четвертичных аммониевых солей [2] и оснований [3].

В качестве показателя влияния радикала (R) на расщепление полученных четвертичных аммониевых солей была избрана температура начала реакции расщепления. Полученные данные приведены в табл. 1. Удлинение цепи радикала, как видим, приводит к небольшому повышению температуры начала реакции расщепления.

Было изучено также и расщепление хлористого диэтанол-ди-(3-хлорбутирил)-аммония, полученного взаимодействием диэтанол-ди-(3-хлорбутирил)-амина с 1,3-дихлорбутеном-2. И в этом случае, в продуктах реакции уксусный альдегид нами не был обнаружен. Была получена смесь диэтанол-(3-хлорбутирил)- и диэтанол-(4-бутирил)-аминов, а также винилацетилен и немного хлоропрена. Диэтанол-(3-хлорбутирил)-амин описывается впервые.

Экспериментальная часть

1. *Получение диэтанол-(3-хлорбутен-2-ил)-амина.* 31,5 г диэтанол-амина, 37,5 г 1,3-дихлорбутена-2 и 42 г 50% водного раствора едкого кали нагревалось на водяной бане в течение 3 часов. Жидкость отфильтровывалась от выпавшей соли, отгонялась вода, остаток сушился и перегонялся в вакууме. После повторной перегонки получено 36,4 г диэтанол-(3-хлорбутен-2-ил)-амина, т. к. 153—155° при 5 мм.

d_4^{20} 1,1216; n_D^{20} 1,4980. Найдено: MR_D 50,54; %C 49,98; H—8,56; Cl—17,66; M—титрацией 188,4; $C_8H_{18}NO_2ClF_4$. Вычислено: MR_D —50,53; % C 49,61; H—8,26; Cl 18,34; M—193,5.

2. *Расщепление бромистого триалкилбутиниламмония водной щелочью.* В реакционную колбу, снабженную дефлегматором, бралось 0,2 г моля четвертичной аммониевой соли, 0,4 г моля 20% водного раствора едкого натра и при помешивании нагревалось на водяной бане. В тех случаях, когда в результате расщепления получался летучий амин, количество его определялось в перегнавшемся водноаминном конденсате титрацией. Затем конденсат подвергался разгонке. Винилацетилен собирался в приемнике, охлаждаемом до —35—40°. Амины идентифицировались температурой кипения и через пикрат (Диметиэтаноламин т. пл. пикролоната). В продуктах реакции не был найден диалкилбутинил-амин. Результаты приведены в табл. 1.

3. *Определение температуры начала реакции щелочного расщепления бромистого триалкилбутиниламмония.* В небольшую колбу, снабженную термометром, опущенным в реакционную смесь, помещалась четвертичная аммониевая соль и добавлялся 20% водный раствор едкого натра, взятого в двойном молярном количестве. Через систему пропускался медленный ток азота. Отходящие газы проходили через раствор иодовой. Нагревание производи-

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{Br} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ где R =	Т. пл. соли в °С	% Br		%
		найдено	вычис- лено	найдено
—CH ₃	60	41,06	41,66	7,40
—C ₂ H ₅	102—103	38,32	38,83	7,2
—nC ₃ H ₇	134—135	36,14	36,36	6,52
—nC ₄ H ₉	—	33,69	34,18	6,27
—CH ₂ —CH=CH ₂	—	35,96	36,79	0,78
—CH ₂ —CH ₂ —OH*	—	$\frac{\%}{\text{Cl}}$ 21,2	$\frac{\%}{\text{Cl}}$ 20,0	7,42

* Хлористая соль.

Таблица 1

N вычис- лено	Темп. начала расщеп. в °C	Выход в %		Т. пл. пи- крата по- луч. амина в °C	
		моновини- лацетил- тен	амин.		
7,29	50	94	86,4	216[4]	по литерат. дан- ным т. пл. 193—194°[5]
6,79	66	96	73,9	263—204	
6,36	68	83,4	75,8	103—109[6]	
5,98	70	66	81	85—96[7]	
6,42	65	66	76	112[1]	по литер. данным т. пл. пикрлоната 197°[8]
7,33	60	79	90	пикрлонат 193	

лось на водяной бане. Показание термометра в момент появления желтого осадка медного производного винилацетилена фиксировалось как температура начала реакции расщепления. Полученные данные приведены в табл. 1.

В ы в о д ы

1. Получены бромистые триметил-, диметилэтил-, диметилпропил-, диметил-бутил-, диметил-аллил-аммоний-бутины-2, хлористые диметил-(бутинил-)-этанол-аммоний и диэтанол-ди-(3-хлорбутенил)-аммоний.

2. Показано, что расщепление этих солей нагреванием с водной щелочью приводит к образованию винилацетилена и соответствующего третичного амина.

3. Получен диэтанол-(3-хлорбутен-2-ил)-амин, который описывается впервые.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 26 III 1955

Ա. Թ. Բաբայան, Գ. Մ. Մկրյան, Ի. Յ. Ջուրաբով

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՈՐՍՓՈԽԱՐԻՆՎԱԾ ԱՄՈՆԻՈՒՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IV. Տրիալկիլուտիմիլամոնիում աղերի նեղքումը ջրային նիւթով

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հոգովածում ցույց էր տրված, որ 3-քլորբուտենիլ- և բուտինիլ-սպիրտի պարունակող չորսփոխարինված ամոնիում աղերը ջրային հիմքի նեղ տաքացնելիս հեշտությամբ ենթարկվում են ձեղքման, առաջացնելով երրորդային ամին և քլորոպրեն ու վինիլացետիլեն: Ցույց էր տրված նաև, որ նշված սպիրտայինները ավելի հեշտ են պոկվում, քան ալիլ և բենզիլ սպիրտայինները: Հետաքրքիր էր պարզել ազոտի նեղ կապված մյուս երեք սպիրտայինների ազդեցությամբ չորսփոխարինված ամոնիում աղերի տեղ ձեղքման սեակցիայի վրա: Այդ նպատակով սինթեզվել են բուտինիլ սպիրտի պարունակող մի շարք չորսփոխարինված ամոնիում աղեր: Այս աղերի ձեղքումը կատարվել է կծու նատրիումի 200/6 ջրային լուծույթի նեղ տաքացնելով: Բոլոր դեպքերում առաջվում է բուտինիլ սպիրտի չորսփոխարինված ամին և վինիլացետիլեն:

Որպես սեակցիայի վրա ունեցած ազդեցության ցուցանիշ ընտրված է ձեղքման սեակցիայի սկսման վերամատիճանը: Ինչպես երևում է հոգովածում բերված աղյուսակից, սպիրտի շղթայի երկարացումը բերում է սեակցիայի սկսման վերամատիճանի մի փոքր բարձրացման: Սինթեզված է նաև զինտանոլ-իլ (3-քլորբուտենիլ)-ամոնիում բրոմիդ:

Վերջինի ձեղքման հետևանքով առաջվել են զինտանոլ-(3-քլոր-

բուտանիլ) և դիէտանոլ-բուտանիլ-ամինները ու վինիլացետիլէն և փոքր քանակութեամբ քլորոպրեն: Ռեակցիայի ընթացքում ստացված պրոպուկտաներում քացախաթէրէիչ չի հայտնարեւելի: Դիէտանոլ-(3-քլորոբուտանիլ) ամինը նկարագրվում է ստաթին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Вартанян А. Г., Зурабов И. Я., ЖОХ. XXV, 1610 (1955).
2. Braun J. Ber. 42, 2532 (1909).
3. Braun, J. Lieb. Ann. 382, 5 (1911):
4. Delepine M. M. Ann. chem. [7], 8. 452 (1896).
5. Kohn M. Morgenstern O. Monatsb 28, 496 (1907).
6. Hanhart Ingold. J. chem. Soc. 1927, 1007.
7. Clarke H. T. J. chem. Soc. 1913, 1697.
8. Ludwig Knorr, Herman Matthes, Ber. 34, 3484 (1901).