

М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян и А. Т. Бабаян

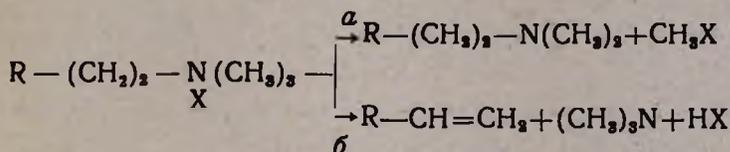
Исследования в области четвертичных аммониевых соединений

Сообщение VIII. О прочности связи некоторых органических радикалов в четвертичных аммониевых соединениях

В составленных Брауном рядах прочности связи радикалов в четвертичных аммониевых солях и основаниях [1] радикал метил занимает различное положение.

Определение прочности связи в четвертичных аммониевых солях проводилось как путем изучения их термической диссоциации, так и по реакции аминобмена [2]. Брауном были предложены также два других метода определения прочности связи радикалов с азотом: бромциановый [3] и хлорфосфорный [4]. Ряды прочности связи, полученные этими методами хорошо согласуются как друг с другом, так и с рядом прочности связи в четвертичных аммониевых солях.

Определение прочности связи в четвертичных аммониевых основаниях проводилось лишь путем изучения их термической диссоциации. При этом, в отличие от диссоциации солей, оба возможных направления реакции *a* и *b* встречаются довольно часто.



Преобладающее направление реакции предопределяется как подвижностью самого радикала, так и подвижностью β-водородного атома в нем.

Методы определения прочности связи при помощи бромистого циана и пятихлористого фосфора свободны от влияния β-водорода. Поэтому результаты, полученные этими методами, хорошо согласуются как друг с другом, так и с рядом прочности связи в четвертичных аммониевых солях.

На основании всего вышесказанного мы считаем, что термическая диссоциация оснований не может служить методом определения прочности связи радикалов в них. Так, образование этилена при расщеплении гидроокиси триметилэтиламмония говорит не о том, что в основаниях, в отличие от солей, этильный радикал подвижнее метильного, а о предпочтительном образовании этилена по сравнению с метиловым спиртом. Поэтому нам казалось вполне вероятным, что метильный радикал

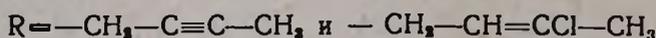
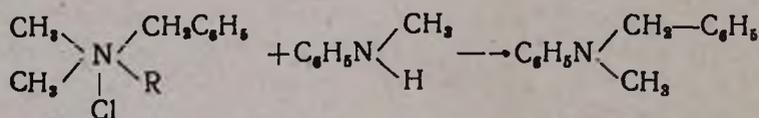
не представляет собой исключения и имеются и другие радикалы, меняющие свое место при переходе от брауновского ряда прочности связи в солях к такому же ряду в основаниях.

В поисках таких радикалов мы остановились на изучаемых в нашей лаборатории четвертичных аммониевых солях, содержащих 3-хлорбутен-2-ильный и бутин-2-ильный радикалы.

Ранее было показано [5,6], что при щелочном расщеплении хлористого диметилбензил-бутин-2-ил-(или 3-хлорбутен-2-ил-)-аммония и хлористого диметилаллил-бутин-2-ил-(или 3-хлорбутен-2-ил-)-аммония образуются моновинилацетилен (или хлоропрен и моновинилацетилен) и, соответственно, диметилбензил- и диметилаллиламины.

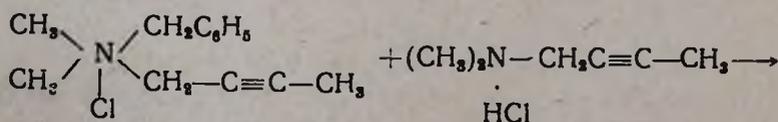
Легкость отщепления бутин-2-ильного и 3-хлорбутен-2-ильного радикалов можно объяснить либо большей их подвижностью по сравнению с бензильным и аллильным радикалами, либо подвижностью водородных атомов в δ -положении к азоту. Нам кажется более вероятным второе предположение. Для проверки мы избрали метод определения прочности связи при помощи реакции аминобмена.

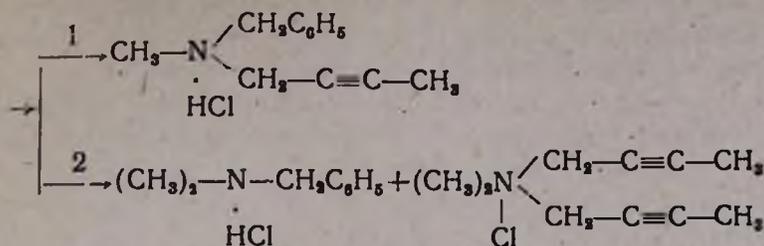
При пятичасовом нагревании хлористого диметилбензилбутин-2-ил-(или 3-хлорбутен-2-ил-)-аммония с метиланилином при 145—147° был получен только метилфенилбензиламин. Метилфенилбутин-2-ил-амин в продуктах реакции не был обнаружен.



Таким образом, бензильный радикал оказался действительно подвижнее бутин-2-ильного и 3-хлорбутен-2-ильного.

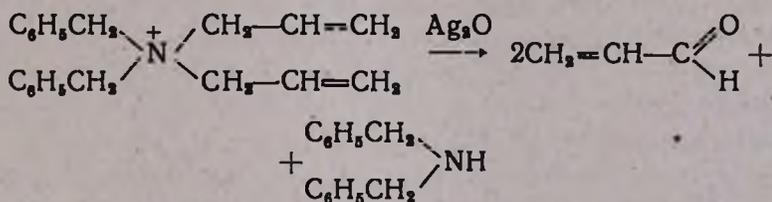
После подщелачивания реакционной смеси наряду с диметилбутин-2-ил-(или диметил-3-хлорбутен-2-ил)-амином был выделен диметилбензиламин. Нам казалось, что причина его образования заключается в реакции переалкилирования, протекающей между хлористым диметилбензил-(бутин-2-ил)- или 3-хлорбутен-2-ил)-аммонием и образующимся при реакции солянокислым диметилбутин-2-иламином, аналогично образованию солянокислого метил-ди-(3-хлорбутен-2-ил)-амина при взаимодействии хлористого диметил-ди-(3-хлорбутен-2-ил)-аммония с солянокислым диметил-3-хлорбутен-2-ил-амином [7], причем в реакции 2 бутин-2-ильный радикал играет роль метильного радикала.





Для проверки этого предположения смесь солянокислого диметилбутин-2-иламина и хлористого диметилбензилбутин-2-иламмония была сначала нагрета до плавления (160°), затем нагревалась 5 час. при 145—147°. В результате реакции были действительно получены солянокислые диметилбензил- и метилбензилбутин-2-иламины. О таком течении реакции говорит и наличие диметилбутин-2-иламина в продуктах щелочного расщепления водного слоя. Отсутствие в продуктах реакции 1-хлорбутина-2 и моновинилацетилена говорит о том, что диметилбензиламин не образуется в результате термической диссоциации четвертичной соли. Одновременно был поставлен опыт по алкилированию метиланилина хлористым диметилбензилаллиламмонием. В результате реакции был получен только метилфенилбензиламин. Метилфенилаллиламин в продуктах реакции не был обнаружен.

Этот результат находится в противоречии с опытами Брауна [8] и Ингольда [9], из которых следует, что аллильный радикал подвижнее бензильного. Браун исследовал отношение к бромистому циану дибензилаллиламина. В результате реакции в виде галоидного алкила отщепился аллильный радикал. Ингольд показал, что при расщеплении гидроокиси дибензил-диаллиламмония образуются дибензиламин и акролеин. Ввиду того, что акролеин мог образоваться только в результате окисления аллильного радикала, вряд ли его образование позволяет судить о подвижности последнего. По всей вероятности, здесь имеет место конкуренция не между бензильным и аллильным радикалами, а между бензильным радикалом и продуктом окисления аллильного.*



В пользу нашего представления о таком протекании реакции говорит и редкий случай отщепления двух радикалов при разложении

* На возможность окисления указывает способ получения гидроокиси дибензилдиаллиламмония с использованием окиси серебра. Полученная таким способом гидроокись непосредственно вводилась в реакцию.

четвертичного аммониевого основания. Разница между нашими результатами и результатами Брауна может быть объяснена влиянием остальных углеводородных радикалов, связанных с азотом.

В литературе мы нашли сообщения Исхизака [10] и Марквардта [11] о том, что при термической диссоциации метил-трибензиламмония, вместо ожидаемого бензильного спирта, получается метиловый спирт.

Во избежание взаимного влияния бензильного и бутин-2-ильного (или аллильного) радикалов при определении прочности их связи с азотом были поставлены отдельные опыты по алкилированию метиланилина хлористым диметилдибензиламмонием, бромистым диметилдиаллиламмонием и хлористым диметилдибутин-2-ил-аммонием. Хлористый диметилдибутин-2-иламмоний был получен дегидрохлорированием спиртовой щелочью хлористого диметилбутин-2-ил-3-хлорбутен-2-иламмония. При пятичасовом нагревании каждой из трех указанных солей с метиланилином были получены соответственно метилфенилбензиламин (70%), метилфенилаллиламин (40%) и метилфенилбутин-2-иламин (45%). Только в третьем случае имела место реакция переалкилирования, в результате которой был получен метилдибутин-2-иламин.

Таким образом, результаты этой серии опытов еще раз подчеркнули большую подвижность бензильного радикала по сравнению с бутин-2-ильным и аллильным. Хорошо совпали с результатами этих двух серий опытов и опыты по алкилированию метиланилина смесью иодметилатов аминов. При нагревании смеси 0,1 г-моля иодистого триметилбензиламмония, 0,1 г-моля иодистого триметилбутин-2-иламмония (или триметилаллиламмония) с 0,1 г-моля метиланилина был получен только метилфенилбензиламин.

Экспериментальная часть

Алкилирование метиланилина хлористым диметилбензилбутин-2-иламмонием.

Смесь 22,35 г (0,1 моля) хлористого диметилбензилбутин-2-иламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—147°. Охлажденная реакционная смесь была разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена и после отгонки растворителя разогнана в вакууме. Получено 10,7 г (54%) метилфенилбензиламина с т. кип. 141—144° (5мм), n_D^{20} 1,5999; т. пл. пикрата 106°. По литературным данным т. кип. метилфенилбензиламина 161—162° (8мм); n_D^{20} 1,6008; т. пл. пикрата 103—109° [12]. Подщелачиванием водного слоя выделено 4,6 г (47%) диметилбутин-2-иламина с т. кип. 115—120°; т. пл. пикрата 120° (пикрат этот не дал депрессии температуры плавления с пикратом диметилбутин-2-ил-амин). Выделено было также 1,5 г (11%) диметилбензиламина с т. кип. 170—175° и т. пл. пикрата 95° (последний не давал депрессии температуры плавления с пикратом диметилбензиламина). Оставшийся водный слой после добавления избытка ще-

лочи был подвергнут перегонке. Было получено 5,8 г (43%) диметилбензиламина и 1 л (44,2%) моновинилацетилена, идентифицированного образованием желтого осадка ацетиленида меди с раствором Илосвая.

Алкилирование метиланилина хлористым диметилбензилаллиламмонием.

Смесь 21,15 г (0,1 моля) хлористого диметилбензилаллиламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—146°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 11,6 г (53,3%) метилфенилбензиламина с т. кип. 184—189° (60мм) n_D^{20} 1,6040 и т. пл. пикрата 106°. Подщелачиванием водного слоя выделено 2,7 г (36%) диметилаллиламина с т. кип. 48—50° и т. пл. пикрата 108° (пикрат этот не дал депрессии температуры плавления с пикратом диметилаллиламина). Получено также 2 г (14,8%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° и т. пл. пикрата 95°.

Алкилирование метиланилина хлористым диметилбензил-3-хлорбутен-2-иламмонием.

Смесь 26 г (0,1 моля) диметилбензил-3-хлорбутен-2-иламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—147°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 10,2 г (52,5%) метилфенилбензиламина с т. кип. 184—189° (60мм) и т. пл. пикрата 106°. Подщелачиванием водного слоя выделено 3 г (22%) диметил-3-хлорбутен-2-иламина с т. кип. 140—150° и т. пл. пикрата 120° (пикрат этот не дал депрессии температуры плавления с пикратом диметил-3-хлорбутен-2-иламина). Получено также 3,35 г (28%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° и т. пл. пикрата 95°. При перегонке оставшегося водного слоя после добавления избытка щелочи получено 0,4 л (16%) моновинилацетилена и 0,9 г (6,6%) диметилбензиламина.

Взаимодействие солянокислого диметилбутин-2-иламина с хлористым диметилбензилбутин-2-иламмонием.

Смесь 9,6 г (0,07 моля) солянокислого диметилбутин-2-иламина и 22,35 г (0,1 моля) диметилбензилбутин-2-иламмония была сначала нагрета до плавления (160°), затем нагревалась 5 часов при 145—147°. Отводная трубка от холодильника была соединена со склянкой, содержащей раствор Илосвая. В течение реакции раствор не претерпел изменений, что свидетельствует об отсутствии в продуктах реакции моновинилацетилена. Реакционная смесь была разбавлена водой, подщелачена, экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена и после отгонки растворителя разогнана в вакууме. Получено 1,25 г (13%) диметилбутин-2-иламина с т. кип. 115—120° и т. пл. пикрата 120°; 2 г (21%) диметилбензиламина с т. кип. 170—175° и т. пл. пикрата 95° и 2,2 г (13%) метилбензилбутин-2-иламина с т. кип. 240—250° 680 мм и т. пл. иодметилата 168° (последний не дал депрессии температуры плавления).

ния с иодметилатом метилбензилбутин-2-иламина). По литературным данным т. кип. метилбензилбутин-2-иламина 115—116° (7,5 мм), т. пл. иодметилата 164—165° [13]. Оставшийся водный слой после добавления избытка щелочи был подвергнут перегонке. Получено 1,4 г (14%) диметилбутин-2-иламина ст. кип. 115—120° (680 мм) и т. пл. пикрата 120° и 3,7 г (30%) диметилбензиламина ст. кип. 170—175° (680 мм) и т. пл. пикрата 95°. 1-Хлорбутин-2 в продуктах реакции не был обнаружен.

Алкилирование метиланилина хлористым диметилдобензиламмонием.

Смесь 24,75 г (0,1 моля) диметилдобензиламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—147°. Реакционная смесь была разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена, и после отгонки растворителя разогнана в вакууме. Получено 13,6 г (70%) метилфенилбензиламина с т. кип. 141—144° (5 мм) и т. пл. пикрата 106°. Подщелачиванием водного слоя выделено 10,1 г (75%) диметилбензиламина с т. кип. 170—175° и т. пл. пикрата 95°.

Алкилирование метиланилина хлористым диметилдибутин-2-иламмонием.

К спиртовому раствору 33,3 г (0,15 моля) хлористого диметилбутин-2-ил-3-хлорбутен-2-иламмония добавлено 0,15 моля спиртового раствора едкого кали. После отфильтровывания от хлористого калия (10 г - 90%) и отгонки спирта хлористый диметилдибутин-2-ил-аммоний закристаллизовался. Смесь 18,55 г (0,1 моля) хлористого диметилдибутин-2-иламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 7,3 г вещества с т. кип. 140—142°; n_D^{20} 1,5650; d_4^{20} 1,0311; M_{R_D} найдено 50,286; вычислено 51,335;

Найдено⁰/₀: N 8,55;

$C_{11}H_{13}NF_3$. Вычислено⁰/₀: N 8,10;

Выход метилфенилбутин-2-иламина 45%. Подщелачиванием водного слоя выделено 1,7 г (17%) диметилбутин-2-иламина с т. кип. 115—120° (680 мм) и т. пл. пикрата 120° и 2,3 г (17%) метилдибутин-2-иламина с т. кип. 190—192° (680 мм) и т. пл. иодметилата 153—154° (последний не дал депрессии температуры плавления с иодметилатом метилдибутин-2-иламина). По литературным данным т. кип. метилбутин-2-иламина 101—104° (14 мм), т. пл. иодметилата 155° [14].

Алкилирование метиланилина хлористым диметилдиаллиламмонием.

Смесь 16,15 г (0,1 моля) хлористого диметилдиаллиламмония и 21,4 г (0,2 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 6,1 г (41%) метилфе-

нилаллиламина с т. кип. 200—205° и т. пл. пикрата 92°. По литературным данным т. кип. метилфенилаллиламина 213—214°, т. пл. пикрата 91—92° [15]. Подщелачиванием водного слоя выделено 4,25 г (50%) диметилаллиламина с т. кип. 48—50° и т. пл. пикрата 100°.

Алкилирование метиланилина смесью иодистого триметилбензиламмония и иодистого триметилбутин-2-иламмония.

Смесь 27,7 г (0,1 моля) иодистого триметилбензиламмония, 23,9 г (0,1 моля) иодистого триметилбутин-2-иламмония и 10,7 г (0,1 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—147°. Реакционная смесь была разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена и после отгонки растворителя перегнана в вакууме. Получено 9 г (44%) метилфенилбензиламина с т. кип. 141—144° (5 мм); т. пл. пикрата 105°. Подщелачиванием водного слоя и улавливанием водой получено 0,031 моля (31%) триметиламина.

Алкилирование метиланилина смесью иодистого триметилбензиламмония и иодистого триметилаллиламмония.

Смесь 21,7 г (0,078 моля) иодистого триметилбензиламмония 17,8 г (0,078 моля) иодистого триметилаллиламмония и 8,4 г (0,078 моля) метиланилина нагревалась 5 часов при 145—147°. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 8,6 г (42%) метилфенилбензиламина с т. кип. 141—144° (5 мм) и т. пл. пикрата 106°. Подщелачиванием водного слоя и улавливанием водой получено 0,045 моля (58%) триметиламина.

В ы в о д ы

1. Алкилированием метиланилина хлористым диметилбензилбутин-2-иламмонием показано, что бензильный радикал подвижнее бутин-2-ильного.

2. Установлено, что при алкилировании метиланилина хлористым диметилбензилаллиламмонием бензильный радикал подвижнее аллильного.

3. Показано, что перечисленные закономерности сохраняются при переходе от хлористого диметилбензилбутин-2-иламмония (или диметилбутин-2-иламмония (или диметилбензилаллиламмония) к смеси иодистых солей триметилбутин-2-иламмония (или триметилаллиламмония) и триметилбензиламмония.

4. Показано, что при нагревании хлористого диметилбензилбутин-2-иламмония с солянокислым диметилбутин-2-иламином образуются солянокислые диметилбензиламин, метилбензилбутин-2-иламин и хлористый диметил-ди-(бутин-2-ил)-аммоний.

5. Алкилированием метиланилина хлористым диметилдибутин-2-иламмонием получен метилфенилбутин-2-иламин, который описывается впервые.

Մ. Գ. Ինձձիկյան, Ս. Ա. Սուրբաբյան և Ա. Թ. Բաբայան

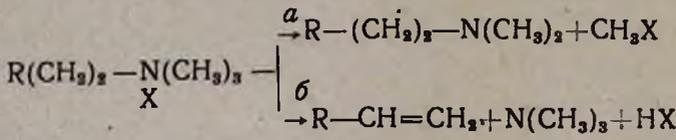
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VIII: Զորրորդային ամօճիումային միացություններում մի քանի օրգանական ռադիկալների կապի կայունությունը մասին

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ռադիկալների և ազոտի միջև կապի կայունության վերաբերյալ Բրաունի շարքերում չորրորդային ազերի և հիմքերի դեպքում մեթիլ խումբը տարբեր տեղ է գրավում:

Զորստեղակապած ամոնիումական հիմքերի դեպքում կապի կայունությունը որոշվել է նրանց թերմիկ քայքայման ուսումնասիրությամբ: Ի տարբերություն չորրորդային ազերից, այդ դեպքում հաճախ հանդիպում ենք ռեակցիայի ընթացքի երկու հնարավոր ուղղություններին՝



Ռեակցիայի գերակշռող ուղղությունը կախված է ինչպես ռադիկալի, այնպես էլ նրա β շրջանի շարժունակությունից: Ելնելով դրանից, մենք գտնում ենք, որ չորրորդային հիմքերի թերմիկ քայքայման տվյալների հիման վրա չի կարելի որոշել նրանց ռադիկալների կապի կայունությունը:

Մենք համոզված էինք, որ մեթիլ ռադիկալը միակ ռադիկալը չէ, որը կապի կայունության մեկ շարքից մյուսին անցնելիս փոխում է իր տեղը: Այդպիսի ռադիկալներ գտնելու համար մենք օգտագործեցինք մեր լաբորատորիայում արդեն ուսումնասիրված բուտին-2-ի և 3-քլորբուտեն-2-ի ռադիկալներ պարունակող չորստեղակապած ազերը: Դիմեթիլ-բենզիլբուտին-2-ի- և դիմեթիլբենզիլ(3-քլորբուտեն-2)-իլամոնիումի քլորիդներով մեթիլանիլինի ակիլման փորձերը ցույց տվին, որ բենզիլ ռադիկալը բուտին-2-ի և 3-քլորբուտեն-2-ի ռադիկալներից ավելի շարժունակ է, չնայած, որ այդ ազերի հիմնային ճեղքման ժամանակ պոկվում են բուտին-2-ի և 3-քլորբուտեն-2-ի ռադիկալները: Ցույց է տրված նաև, որ բենզիլ ռադիկալը ավելի ռադիկալից ավելի շարժունակ է: Այս օրինաչափությունները պահպանվում են նաև դիմեթիլբենզիլ- և դիմեթիլբուտին-2-ի- (ավելի)ամինների իոդմեթիլաանների խառնուրդների դեպքում:

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլբենզիլբուտին-2-իլամոնիում քլորիդի և դիմեթիլբուտին-2-իլամինի քլորաջրածնական աղի խառնուրդը տաքանալիս գոյանում են դիմեթիլբենզիլ- և մեթիլբենզիլբուտին-2-իլամինների քլորաջրածնական ազերը և դիմեթիլ-դի(բուտին-2)-իլամոնիումի քլորիդը:

Դիմեթիլ-դի(բուտին-2)-իլամոնիումի քլորիդով մեթիլանիլինի ակիլմամբ ստացվել է մեթիլֆենիլբուտին-2-իլամին, որը նկարագրվում է առաջին անգամ:

ЛИТЕРАТУРА

1. I. v. Braun, Ber., 42, 2532 (1909); Ann., 382, 5 (1911).
2. I. v. Braun, M. Kühn, O. Goll, Ber., 59, 2330 (1926).
3. I. v. Braun, Ber., 33, 4138 (1900).
4. I. v. Braun, Ber., 55, 1365 (1922).
5. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартамян и И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
6. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян и И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 9, 8 (1956).
7. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян и Нина Гамбарян, ДАН АрмССР, 17, 40 (1953).
8. I. v. Braun, Ber., 40, 3933 (1907).
9. С. К. Ingold, L. Nev. J. Chem Soc., 66 (1933).
10. N. Ishizaka, Ber., 47, 2456 (1914).
11. A. Marquardt, Ber., 19, 1028 (1886).
12. Словарь органич. соед., ИЛ, Москва, II, 632 (1949).
13. Н. Г. Вартамян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1955 г., стр. 77, 82.
14. E. Wedekind, Ber., 32, 524, 1409 (1899).