ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտ. սերիա X, № 6, 1957 Серия химических наук

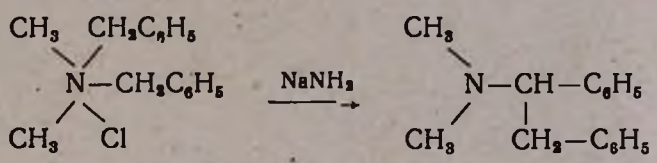
М. Г. Инджикян и А. Т. Бабаян

Исследования в области четвертичных аммониевых соединений

Сообщение IX. К вопросу о стивенсовской перегруппировке аммониевых соединений

В ходе работ с четвертичными аммониевыми основаниями нам понадобилась гидроокись диметилдибензиламмония. Мы попытались ее получить действием спиртового едкого кали на спиртовый раствор хлористого диметилдибензиламмония. Однако при упаривании полученного спиртового раствора на кипящей водяной бане гидроокись диметилдибензиламмония полностью разложилась с образованием диметил-α,β-дифенилэтиламина и небольшого количества диметилбензиламина.

Диметил-α,β-дифенилэтиламин был получен Стивенсом [1] при сплавлении хлористого диметилдибензиламмония с алкоголятом или амидом натрия при 140°.



Реакция эта, изучавшаяся на многих примерах, получила название перегруппировки Стивенса.

Для выяснения того, является ли эта реакция межмолекулярной или внутримолекулярной, Стивенс [2] подвергнул действию алкоголята натрия смесь бромистых солей диметил-*м*-бромбензилфенациламмония и диметилбензил-*п*-бромфенациламмония в условиях, в которых эти соли в отдельности подвергаются перегруппировке примерно с одинаковыми выходами. В результате реакции были получены только продукты внутримолекулярной перегруппировки. Впоследствии интрамолекулярный характер реакции был подтвержден Стивенсом при помощи меченых атомов [3].

Представляет интерес является ли внутримолекулярная перегруппировка Стивенса одновременно и мономолекулярной реакцией.

Как известно, процентная скорость мономолекулярных реакций не зависит от разбавления. Нами было установлено, что при кипячении 2н. раствора гидроокиси диметилдибензиламмония в метиловом спирте с обратным холодильником перегруппировка практически не имеет места. В качестве продуктов реакции при этом получаются диметилбензиламин и метилбензиловый эфир с выходами 15,6 и 18,4% соответственно. Расхождение результатов в опытах с отгонкой и без

отгонки спирта, кроме изменения концентрации, можно было объяснить также разницей в температуре реакционной смеси. Через полчаса после отгонки спирта в реакционной смеси устанавливалась температура 92°, при нагревании же спиртового раствора с обратным холодильником она не поднималась выше 80°. Повторение опыта в бутиловом спирте (с целью повышения температуры) также не привело к продукту перегруппировки. Следовательно, указанное различие результатов было вызвано изменением концентрации.

Опыты показали, что концентрирование 2 н. спиртового раствора гидроокиси примерно втрое приводит к образованию за тот же промежуток времени диметил-α,β-дифенилэтиламина с выходом 7,1%. Выход диметилбензиламина составляет при этом 50%. Дальнейшее концентрирование раствора и добавление щелочи вызывают сильное увеличение выхода продукта перегруппировки. При добавлении к 2 н. спиртовому раствору гидроокиси пятикратного избытка едкого кали выход диметил-α,β-дифенилэтиламина составил 24,4%, выход диметилбензиламина—70,3%. Наилучший выход диметил-α, β-дифенилэтиламина был получен при смешении хлористого диметилдибензиламмония с избытком порошкообразного едкого кали и небольшим количеством спирта при комнатной температуре. При этом произошла бурная реакция с саморазогреванием, приведшая к образованию продукта перегруппировки с выходом 84,4% от теоретического. Эта реакция может явиться удобным способом получения диметил-α,β-дифенилэтиламина.

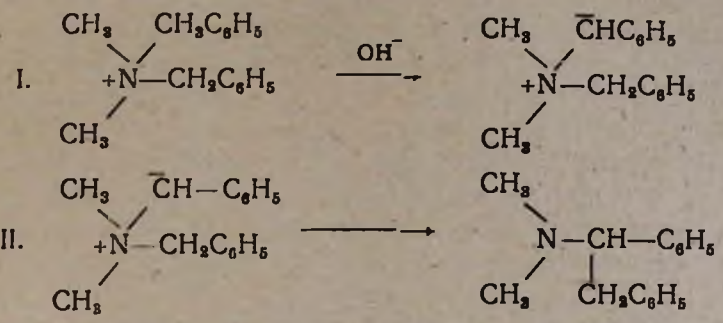
Описанные опыты явно указывают на зависимость скорости перегруппировки гидроокиси диметилдибензиламмония от концентрации щелочи и на отличие порядка этой реакции от первого.

Противоположные данные были получены Стивенсом [4] при определении порядка перегруппировки бромистого диметилбензилфенациламмония под действием алкоголятов натрия в растворах соответствующих спиртов. Результаты, полученные им при использовании различных концентраций четвертичной соли и щелочи, укладывались приблизительно в кинетическое уравнение реакции 1 порядка по отношению к соли и нулевого порядка по отношению к щелочи. Одновременно Стивенс указывал на то, что при проведении реакции в водно-щелочных растворах начальная скорость пропорциональна концентрации щелочи.

Результаты, полученные Стивенсом для водно-щелочных растворов, находятся в соответствии с результатами, полученными Ингольдом [5] при перегонке водного раствора гидроокиси триметилбензгидриламмония. В работе по изучению порядка реакции расщепления гидроокиси триметилбензгидриламмония на третичный амин и спирт Ингольд указывает на побочное протекание реакции перегруппировки Стивенса в концентрированных растворах.

Рассмотрение литературного материала и результатов наших опытов показывает, что порядок перегруппировки Стивенса меняется в зависимости от строения исходной четвертичной соли и реакционной

среды. Первая из указанных зависимостей может быть легко понята с точки зрения химизма, предложенного для этой реакции Виттигом и Лайбом [6], объясняющих химизм реакции перегруппировкой илида, первоначально образующегося из аммониевой соли под действием присоединяющих протоны веществ. Первая стадия—образование илида, по-видимому, является реакцией второго порядка, вторая стадия—перегруппировка илида—реакцией первого порядка.



Суммарный порядок реакции определяется порядком ее наиболее медленной стадии. В случае бромистого диметилфенацилбензиламмония с исключительно подвижными α-водородными атомами в фенацильном радикале первая стадия происходит, очевидно, очень быстро и скорость реакции определяется мономолекулярной перегруппировкой илида. При переходе к хлористому диметилдибензиламмонию с менее подвижными α-водородными атомами первая стадия замедляется и становится определяющей суммарный порядок реакции.

В соответствии с этим находятся и опыты Стивенса [1], показывающие с одной стороны, что перегруппировка бромистого диметилбензилфенациламмония легко происходит в разбавленных спиртовых растворах (0,1 н.) при комнатной температуре, с другой—что хлористый диметилдибензиламмоний, не перегруппировывающийся в спиртовом растворе метилата натрия при 120—140°, при сплавлении с последним при той же температуре образует диметил-α,β-дифенилэтиламин с 50% выходом.

Зависимость порядка перегруппировки Стивенса от строения четвертичного основания натолкнула нас на мысль о возможности существования такой же зависимости и для характера перегруппировки (внутримолекулярной и межмолекулярной).

Для выяснения характера перегруппировки гидроокиси диметилдибензиламмония смесь ее спиртового раствора со спиртовым раствором гидроокиси диметилдибутин-2-иламмония нагревалась на кипящей водяной бане с одновременной отгонкой спирта. В результате реакции была получена смесь диметилбензил-, диметилбутин-2-ил- и диметил-α, β-дифенилэтиламинов. Продукта межмолекулярной перегруппировки не было получено.

С той же целью проводилась перегруппировка гидроокиси диметилдибензиламмония в присутствии эквимолекулярного количества ани-

лина. В результате опыта продуктов алкилирования не было получено. Был получен диметил-α,β-дифенилэтиламин с тем же выходом, что и в опытах без анилина. Также было получено небольшое количество кристаллов с т. пл. 124°, соответствующих по составу продукту присоединения анилина к хлористому диметилдибензиламмонию. Отдельно поставленные опыты показали, что это вещество образуется моментально и с количественным выходом при прибавлении анилина к хлористому диметилдибензиламмонию. Продукт присоединения анилина к хлористому диметилдибензиламмонию обладает интересными свойствами: может быть осторожно перекристаллизован из воды и хлороформа; под действием соляной кислоты превращается в смесь исходной четвертичной соли и солянокислого анилина; перегоняется в вакууме без изменения при температуре кипения анилина; при перегонке с паром разлагается на анилин, накапливающийся в приемнике, и хлористый диметилдибензиламмоний, остающийся в перегонной колбе. Природа связи в этом соединении нами пока не выяснена.

Перегруппировке Стивенса подвергаются четвертичные аммониевые соли под действием таких связывающих протоны веществ, как амид натрия, фениллитий, алкоголят натрия, едкие щелочи и четвертичные аммониевые основания. Нам казалось вполне возможным, что ей будут подвергаться и тетраалкиламмониевые производные ацетилацетона и фенола. Однако при нагревании спиртового раствора ацетилацетоната диметилдибензиламмония с отгонкой спирта он почти не подвергся изменению. Фенолят диметилдибензиламмония в тех же условиях разложился на 50% с образованием фенилбензилового эфира и диметилбензиламина. Было получено только 5% диметил-α,β-дифенилэтиламина.

Экспериментальная часть

Перегруппировка гидроокиси диметилдибензиламмония при упаривании ее спиртового раствора

К раствору 94,1 *г* (0,36 моля) хлористого диметилдибензиламмония в 50 *мл* этилового спирта прибавлено 140 *мл* 2,8 н. спиртового раствора едкого кали. Хлористый калий отфильтрован (23,3 *г*—87%), спирт отогнан под вакуумом на кипящей водяной бане, после чего нагревание продолжалось в течение часа. Смесь разбавлена водой, экстрагирована эфиром, эфирный слой промыт высчитанным количеством соляной кислоты. После сушки и отгонки растворителя из эфирного слоя получено небольшое количество этилбензилового эфира. Подщелачиванием солянокислого раствора получено 4 *г* (8,2%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 96°, не давшего депрессии в смеси с пикратом диметилбензиламина. Также получено 42 *г* (51,9%) вещества с т. кип. 292°—293° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 156°, не давшего депрессии температуры плавления в

смеси с пикратом диметил-α,β-дифенилэтиламина. Из отогнавшегося во время реакции спирта выделено еще 7,4 *г* (15%) диметилбензиламина.

Разложение гидроокиси диметилдибензиламмония

а) *В растворе метилового спирта*: А. К раствору 26,15 *г* (0,1 моля) хлористого диметилдибензиламмония в 30 *мл* метилового спирта прибавлен раствор 0,1 моля едкого кали в 25 *мл* спирта. После отфильтровывания соли раствор кипятился 8 часов с обратным холодильником на кипящей водяной бане. Смесь разбавлена водой, подкислена и экстрагирована эфиром. Из эфирного слоя после отгонки растворителя выделено 2,25 *г* (18,4%) метилбензилового эфира с т. кип. 164—165° (680 *мм*). Перегонкой слоя, выделившегося после подщелачивания реакционной смеси, получено 2,1 *г* (15,6%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 95°. Из водного слоя подщелачиванием, отделением выделившегося при этом слоя, прибавлением к нему соляной кислоты и упариванием получен обратно 21 *г* (80,3%) хлористого диметилдибензиламмония с т. пл. 92°.

б) Опыт был повторен с той разницей, что после отфильтровывания соли фильтрат перед 8-часовым нагреванием на кипящей водяной бане упаривался в вакууме при комнатной температуре до испарения 30 *г* растворителя. При этой концентрации раствор продолжал оставаться гомогенным. Выход диметилбензиламина составил в этом случае 6,7 *г* (50%), выход метилбензилового эфира—6 *г* (49,1%), выход диметил-α,β-дифенилэтиламина—1,6 *г* (7,1%). Обратно получено 9,9 *г* (37,7%) исходной четвертичной соли с т. пл. 92°.

в) *В растворе бутилового спирта*. К раствору 26,15 *г* (0,1 моля) хлористого диметилдибензиламмония в 40 *мл* бутилового спирта прибавлено 60 *мл* 1,7 н. раствора едкого кали в бутиловом спирте. Раствор нагревался 8 часов на кипящей водяной бане. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 8,1 *г* (60%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 95°. Фракции, кипящей выше температуры кипения диметилбензиламина, не получено. Обратно получено 7 *г* (26,8%) исходной четвертичной соли.

г) *В растворе метилового спирта в присутствии едкого кали*. К раствору 26,15 *г* (0,1 моля) хлористого диметилдибензиламмония в 30 *мл* спирта прибавлен раствор 0,1 моля едкого кали в 25 *мл* спирта. Фильтрат после прибавления 30 *г* едкого кали нагревался 6 часов на кипящей водяной бане. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 9,5 *г* (70,3%) диметилбензиламина с т. кип. 173—175° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 95° и 5,5 *г* (24,4%) диметил-α,β-дифенилэтиламина с т. кип. 293° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 156°.

Получение диметил-α, β-дифенилэтиламина

К тщательно перемешанной в ступке смеси 26,15 *г* (0,1 моля) хлористого диметилдибензиламмония и 12 *г* порошкообразного едкого

кали добавлено 5 *мл* метилового спирта. Сразу началась бурная реакция с саморазогреванием. Через час реакционная смесь была разбавлена водой и экстрагирована эфиром. Из эфирного слоя после отгонки растворителя получено 19 *г* (84,4%) диметил-α,β-дифенилэтиламина с т. кип. 293° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 156°. Обратно получено 1,4 *г* (5,3%) исходной четвертичной соли.

Разложение смеси гидроокисей диметилдибензил- и диметилдибутин-2-иаммония при упаривании ее спиртового раствора

К раствору 26,15 *г* (0,1 моля) хлористого диметилдибензиламмония и 22,2 *г* (0,1 моля) хлористого диметилбутин-2-ил-3-хлорбутен-2-иаммония в 50 *мл* метилового спирта прибавлен раствор 0,3 моля едкого кали в 50 *мл* метилового спирта. Хлористый калий отфильтрован (20 *г*—89,4%), спирт отогнан под вакуумом на кипящей водяной бане, после чего нагревание продолжалось в течение часа. Смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирная вытяжка подкислена высчитанным количеством соляной кислоты. Перегонкой слоя, выделившегося после подщелачивания солянокислого раствора получено 1,45 *г* (10,7%) диметилдибензиламина с т. кип. 173—175° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 96° и 10,25 *г* (45,5%) диметил-α,β-дифенилэтиламина с т. кип. 293° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 156°. Из отогнавшегося во время реакции спирта подкислением, отгонкой спирта, подщелачиванием и экстрагированием эфиров выделено 8 *г* (83,2%) диметилбутин-2-иламина с т. кип. 110—112° (680 *мм*) и т. пл. пикрата 120°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилбутин-2-иламина, и 1,2 *г* (9%) диметилбензиламина.

Перегруппировка гидроокиси диметилдибензиламмония при упаривании ее спиртового раствора в присутствии анилина

К раствору 52,3 *г* (0,2 моля) хлористого диметилдибензиламмония в 40 *мл* метилового спирта прибавлен раствор 0,2 моля едкого натра в 44 *мл* метилового спирта. Хлористый натрий отфильтрован (10,5 *г*—92,1%), к фильтрату прибавлено 18,6 *г* (0,2 моля) анилина, спирт отогнан в вакууме на кипящей водяной бане, после чего нагревание продолжалось еще в течение часа. Смесь разбавлена высчитанным количеством соляной кислоты и экстрагирована эфиром. Подщелачиванием солянокислого раствора и экстрагированием эфиром получено 19 *г* (42,2%) диметил-α,β-дифенилэтиламина с т. кип. 292—293° и 22 *г* смеси анилина с диметилбензиламином, отогнавшейся при 170—183°. Из эфирного слоя также было получено 2,9 *г* кристаллического вещества с т. пл. 124°, соответствующего по анализу продукту присоединения анилина к хлористому диметилдибензиламмонию.

Найдено %: C 74,54; H 7,6; Cl 8,93.

$C_{22}H_{27}N_2Cl$. Вычислено %: C 74,60; H 7,5; Cl 7,82.

Получение продукта присоединения анилина к хлористому диметилдибензиламмонию

К раствору 13 г (0,05 моля) хлористого диметилдибензиламмония прибавлено по каплям 4,65 г (0,05 моля) анилина. Сразу выпало 17 г (96,3%) кристаллов с т. пл. 124°, не давших депрессии температуры плавления в смеси с кристаллами, описанными в предыдущем опыте.

Выводы

1. Показано, что при отгонке спирта от гидроокиси диметилдибензиламмония на кипящей водяной бане последняя подвергается перегруппировке Стивенса с образованием диметил-α, β-дифенилэтиламина.

2. Смешением хлористого диметилдибензиламмония с избытком порошкообразного едкого кали при комнатной температуре в присутствии небольшого количества метилового спирта получен диметил-α,β-дифенилэтиламин с выходом 84,4%.

3. Установлено, что перегруппировка гидроокиси диметилдибензиламмония в спиртовом растворе не является мономолекулярной реакцией.

4. На основании литературных данных и наших опытов сделан вывод о том, что порядок реакции перегруппировки Стивенса зависит от строения четвертичной соли.

5. Установлено, что при прибавлении анилина к водному раствору хлористого диметилдибензиламмония образуется продукт их присоединения почти с количественным выходом.

6. Показано, что фенолят и ацетилацетонат диметилдибензиламмония не подвергаются заметно перегруппировке Стивенса в условиях, описанных для гидроокиси диметилдибензиламмония.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1957

Մ. Գ. Իճճիկյան և Ա. Թ. Բաբայան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IX։ Ամոնիումային միացությունների ստիվենսյան վերախմբավորման ճարքի շուրջը

Զորրորդալին ամոնիումային հիդրոքսիդների հետ կատարվող մեր աշխատանքի ընթացքում հարկ եղավ ստանալ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի հիդրոքսիդը։ Մենք փորձեցինք այն ստանալ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի քլորիդի սպիրտալին լուծույթի վրա կալիումի հիդրոքսիդ ազդելով։ Ստացված

սպիրտային լուծույթը չրային բաղնիքի վրա գոլորշիացնելիս դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի հիդրոքսիդը ենթարկվեց ստիվենսյան վերախմբավորման՝ առաջացնելով դիմեթիլ-α, β-դիֆենիլէթիլամին։

Ստիվենսը ցույց էր տվել, որ դիմեթիլբենզիլֆենացիլամոնիումի հիդրոքսիդի դեպքում այդ ներմոլեկուլային վերախմբավորումը միաժամանակ մոնոմոլեկուլային ռեակցիա է։

Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի հիդրհիդրոքսիդի դեպքում ռեակցիայի տոկոսային արագությունը կախված է լուծույթի կոնցենտրացիայից և հետևապես ռեակցիան մոնոմոլեկուլային չէ։ Ստացված տվյալները բերված են աղյուսակում։

Կոնցենտրացիան մոլ/լ		Ռեակցիայի տևողությունը ժամերով	Դիմեթիլ-α, β-դիֆենիլամինի ելքը %	Դիմեթիլբենզիլամինի ելքը %
ամոնիում իոնների	հիդրոքսիլ իոնների			
1,82	1,82	8	—	15,6
5,7	5,7	8	6	50,0
1,82	11,0	8	24	70

Դիմեթիլ-α,β-դիֆենիլէթիլամինի լավագույն ելքը (84,4%) ստացվում է սենյակի ջերմաստիճանում դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի քլորիդը փոշիացրած կծու կալիումի ավելցուկի հետ փոքր քանակով մեթիլալկոհոլի ներկայությամբ խնամքով խառնելիս։

Գրականության մեջ եղած և մեր սեփական փորձերից ստացված տվյալները բերում են այն եզրակացության, որ ստիվենսյան վերախմբավորման ռեակցիայի կարգը կախված է ելանյութ հանդիսացող չորրորդալին ամոնիումային միացության կառուցվածքից։ Այդ կախումը հասկանալի է դառնում ստիվենսյան վերախմբավորման համար Վիտտիգի և Լայբի առաջարկած քիմիզմն ընդունելու դեպքում։ Վիտտիգը և Լայբը ենթադրում են, որ այդ ռեակցիայի ժամանակ չորրորդալին աղը պրոտոն պոկող ռեագենտների ազդեցության տակ վեր է ածվում իլիդի, որը և ենթարկվում է վերախմբավորման։ Ռեակցիայի առաջին ստադիան՝ իլիդի առաջացումը հանդիսանում է երկրորդ կարգի ռեակցիա, երկրորդ ստադիան՝ իլիդի վերախմբավորումը առաջին կարգի ռեակցիա։ Ռեակցիայի գումարալին կարգը բնորոշվում է նրա ամենադանդաղ ստադիայի կարգով։ Բացառիկ շարժունակ α չրածնային ատոմներ պարունակող դիմեթիլբենզիլֆենացիլամոնիումի բրոմիդի դեպքում առաջին ստադիան կատարվում է շատ արագ և ռեակցիայի արագությունը բնորոշվում է մոնոմոլեկուլային վերախմբավորումով։

Ինչ վերաբերում է դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի քլորիդին, որը պարունակում է անհամեմատ պակաս շարժունակ α չրածնային ատոմներ, այստեղ իլիդի առաջացումը դանդաղ է կատարվում և բնորոշում է ռեակցիայի գումարալին կարգը։

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված որ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի հիդրոքսիդի վերախմբավորումը դիմեթիլբենզիլֆենացիլամոնիումի բրոմիդի վերախմբավորման նման կատարվում է ներմոլեկուլայնորեն։ Ցույց է տրված նաև, որ դիմեթիլդիբենզիլամոնիումի քլորիդի և անիլինի փոխադարձ ներ-

գործությամբ ստացվում են հետաքրքիր հատկություններ ունեցող բյուրեղներ, որոնց անալիզի տվյալները համապատասխանում են այդ երկու նյութերի միացման պրոդուկտին։

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Thompson. T. S. Stevens*, J. Chem. Soc., 1932, 1932.
2. *T. S. Stevens*, J. Chem. Soc., 1930, 2107.
3. *R. A. W. Johnstone, T. S. Stevens*, J. Chem. Soc., 1955, 4487.
4. *P. Thompson, T. S. Stevens*, J. Chem. Soc., 1932, 55.
5. *C. K. Ingold, C. S. Patel*, J. Chem. Soc., 1933, 67.
6. *G. Wittig, H. Laib*, Ann., 580, 57 (1953).