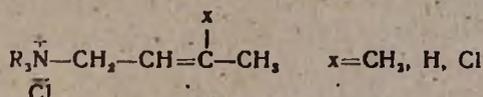


А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян и С. Т. Кочарян

Исследования в области аминов и аммониевых солей

Сообщение XXII. Термическое расщепление аммониевых солей

При термическом расщеплении аммониевых солей общей формулы



легкость отщепления β, γ -непредельной группы растет с увеличением электроположительного индуктивного эффекта заместителя „x“ [1].

В продолжение этих работ в круг исследования внесены аммониевые соли, содержащие также и 3-метил-5-метоксипентен-2-ильную и 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильную группы.

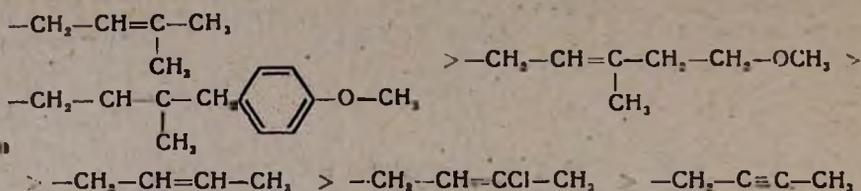
Полученные результаты приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что замена метильной группы в соли I на фенильную (соль VIII), по аналогии с солями с 3-метилбутен-2-ильной группой [2—4], снижает температуру термического расщепления на 130° и направляет реакцию в сторону образования соответствующего хлорида. Образование диена можно достигнуть нагреванием соли или эквимолекулярной смеси диметиланилина и 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 лишь при более высокой температуре (IX).

Результаты термического расщепления солей IV, V, VI, содержащих одновременно две способные к отщеплению β, γ -непредельные группы, показывают, что 3-метил-5-метоксипентен-2-ильная группа превосходит по легкости отщепления бутин-2-ильную, 3-хлорбутен-2-ильную и кротильную группы.

Как видно из таблицы, в качестве безазотистых продуктов расщепления соли III образуются изопрен и 1-метокси-3-метилпентадиен-2,4 в молярном соотношении 65:35. Этот факт свидетельствует о затормаживающем влиянии метоксиметильной группы на отщепление β, γ -непредельной группы. Несколько иная картина наблюдается при расщеплении соли XI. Здесь в результате реакции образуется эквимолекулярная смесь диенов—изопрена и 1-(*n*-метоксифенил)-2-метилбутадиена-1,3, т. е. легкость отщепления 3-метилбутен-2-ильной и 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильной группы одинакова.

На основании полученных данных исследуемые группы могут быть внесены в составленный нами ранее ряд легкости отщепления β, γ -непредельных групп при термическом расщеплении следующим образом:



Интересно отметить также, что термическое расщепление аммониевых солей, содержащих 3-метил-4-(*p*-метоксифенил)-бутен-2-ильную группу (X и XI), в отличие от солей с 3-метил-5-метоксипентен-2-ильной группой (I, IV, V, VI, VII, IX) не сопровождается побочными реакциями.

В этом отношении 3-метил-4-(*p*-метоксифенил)-бутен-2-ильная группа также напоминает 3-метилбутен-2-ильную группу.

Описание эксперимента

1. *Термическое расщепление хлористого триметил-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-аммония.* 38,2 г (0,18 моля) испытуемой соли нагревалось в колбе Вюрца, соединенной с холодильником и приемником, в течение 30 минут при 200—215°. Отгон в количестве 15,8 г промывался избытком соляной кислоты, безазотистый продукт отделялся (14 г), высушивался и перегонялся. Получено:

I. 11 г (0,098 моля, 54,5%) 5-метоксипентадиена-1,3 с т. кип. 130—131° при 680 мм, n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,8381 [5].

II. 2,7 г (0,024 моля, 13,4%) полимера вышеупомянутого диена.

Найдено %: С 73,70; Н 10,78; Cl нет

(C₇H₁₂O)_n. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71.

Из кислотного раствора подщелачиванием выделено 1,2 г (0,0077 моля, 4,28%) 1-диметиламино-3-метил-5-метоксипентена-2 с т. кип. 64—65°/7 мм, n_D^{20} 1,4458. Пикрат плавится при 89° и не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [5].

Остаток в реакционной колбе (21,6 г) экстрагирован эфиром. Перегонкой получено 0,9 г (3,21%) 1-диметиламино-3-метил-5-метоксипентена-2 с т. кип. 62—64°/6 мм. Пикрат плавится при 88° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Из эфирного экстракта получено также 1,05 г (5,1%) полимера 3-метил-5-метоксипентадиена-1,3.

Найдено %: С 73,40; Н 11,05

(C₇H₁₂O)_n. Вычислено %: С 75,0; Н 10,71.

После экстракции к остатку в реакционной колбе добавлен эфир и обработан щелочью.

В эфире титрованием найдено 0,108 молей (60%) амина, пикрат которого плавится при 216° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

Термическое расщепление солей III, IV, V, VI, VII и IX проведено аналогично вышеприведенному, результаты приведены в таблице.

II. Термическое расщепление хлористого диметилфенил-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-аммония. 52 г (0,192 моля) испытуемой соли нагревалось в колбе с обратным холодильником при 68—85° в течение одного часа. Реакционная смесь промыта избытком соляной кислоты, безазотистый продукт отделен, высушен и перегнан. Получено 20,5 г (0,138 моля, 71,6%) 1-хлор-5-метил-5-метоксипентена-2 с т. кип. 79—82° при 15 мм, n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9908 [6].

Из кислотного раствора подщелачиванием выделено:

I. 20,4 г (0,168 моля 87,5%) диметиланилина с т. кип. 48—50 при 3 мм. Пикрат плавится при 154° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

II. 1 г (2,5%) метилфенил-(3-метил-5-метоксипентен-2-ил)-амина с т. кип. 136—140° при 3 мм, n_D^{20} 1,5395 [7].

III. Термическое расщепление хлористого триметил-[3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ил]-аммония. 15,7 г (0,05 моля) испытуемой соли нагревалось при 200—205° в течение 30 минут. Реакционная смесь экстрагирована эфиром. Получено 7,5 г (96,2%) полимера 1-(*n*-метоксифенил)-3-метилбутадиена-1,3.

Найдено %: С 82,86; Н 8,16

(C₁₂H₁₄O)_n. Вычислено %: С 82,75; Н 8,20.

К остатку в реакционной колбе добавлен эфир и обработан водной щелочью. Титрованием эфира обнаружено 0,042 моля (84%) амина с т. пл. пикрата 216°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

Термическое расщепление соли XI проведено аналогично расщеплению X. Результаты приведены в таблице.

В ы в о д ы

Изучено термическое расщепление ряда четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-метил-5-метоксипентен-2-ильную и 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильную группу.

Показано, что в ранее полученном ряду легкости отщепления β, γ-непредельных групп [3-метил-5-метоксипентен-2-ильная группа может занять место между бутен-2-ильной и 3-метилбутен-2-ильной группами, а 3-метил-4-(*n*-метоксифенил)-бутен-2-ильная группа рядом с 3-метилбутен-2-ильной.

Таблица

Результаты термического расщепления солей аммония

№ п/п	Катион исходной хлористой соли $R = -CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH=C}-CH_2-CH_2-OCH_3$	Т. реак- ции в °С	Безазотистые продукты (выход в %)	Азотсодержащие продукты (выход в %)
1	2	3	4	5
I	$(CH_3)_3N^+R$	200—205	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH-CH_2-OCH_3$ (73)	$(CH_3)_3N \cdot HCl$ (60); $(CH_3)_3N-R$ (7,5)
II	$(CH_3)_3N^+ - CH_2 - CH = \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} - CH_2^+$	200	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$ (96)	$(CH_3)_3N \cdot HCl$ (98)
III	$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ CH_2-CH=C-CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$	150—170	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$ (60) $CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH-CH_2-OCH_3$ (32)	$(CH_3)_3N-R$ (43) $(CH_3)_3N-CH_2-CH=C-CH_3$ (24)
IV	$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ CH_2-CH=CH-CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$	165—175	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH-CH_2-OCH_3$ (69) $CH_2=CH-CH=CH_2$ (8,5)	$(CH_3)_3N-CH_2-CH=CH-CH_3$ (49) $(CH_3)_3N-R$ (29)
V	$(CH_3)_3N^+ \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ CH_2-CH=CCl-CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$	170—185	$CH_2=CH-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH-CH_2-OCH_3$ (42)	$(CH_3)_3N-CH_2-CH=CCl-CH_3$ (59) $(CH_3)_3N$ (5) $CH_3N \begin{matrix} CH_2-CH=CCl-CH_3 \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ (11)

1	2	3	4	5
VI	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	160—180	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ (58)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (45) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (8) $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (3)
VII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$	160—175	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ (67)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{R}$ (58)
VIII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	68—85	$\text{R}-\text{Cl}$ (72)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (85); $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N}-\text{R} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (2,5)
IX	Смесь $\text{R}-\text{Cl}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	160—175	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ (51)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ (59) $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N}-\text{R} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (5)
X	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	200—205°	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ (86)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{HCl}$ (84)
XI	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \end{matrix}$	175—185	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (49) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ (50)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ (40) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (48)

* Термическое расщепление этой соли проводилось нами ранее [3].

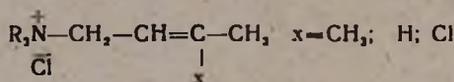
Ա. Պ. Բաբայան, Գ. Պ. Մարտիրոսյան և Ս. Յ. Գուշարյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻԱԿԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXII: Ամոնիակային աղերի բերմիկ ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Նախկինում ցույց էինք տվել, որ



ընդհանուր ֆորմուլայով ամոնիակային աղերի թերմիկ ճեղքման ժամանակ β , γ -չհագեցած խմբի պոկման դուրսինուլթյունը աճում է „x“ տեղակալիչի էլեկարողական ինդուկտիվ էֆեկտի մեծացմանը զուգընթաց [1]:

Որպես այդ աշխատանքների շարունակություն ներկա հոդվածում ուսումնասիրությունների շրջանն են մտցվել նաև 3-մեթիլ-5-մեթոքսիպենտեն-2-իլ և 3-մեթիլ-4-(պ-մեթոքսիֆենիլ)-բուտեն-2-իլ խմբեր պարունակող ամոնիակային աղեր:

Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Աղյուսակում բերված տվյալներից երևում է, որ I աղում մեթիլ խմբի փոխարինումը ֆենիլ խմբով (VIII) մոտավորապես 130° իջեցնում է թերմիկ ճեղքման ջերմաստիճանը և ուղղում է ռեակցիան դեպի համապատասխան ալիլիզալոգենիդի առաջացում:

III, IV, V, VI և XI աղերի ճեղքման արդյունքները մեզ հնարավորություն տվեցին որոշելու ուսումնասիրվող խմբերի տեղը β , γ -չհագեցած խմբերի պոկման դուրսինուլթյան շարքում:

Այսպես, պարզվեց, որ 3-մեթիլ-4-(պ-մեթոքսիֆենիլ)-բուտեն-2-իլ և 3-մեթիլբուտեն-2-իլ խմբերի պոկման դուրսինուլթյունները հավասար են, իսկ 3-մեթիլ-5-մեթոքսիպենտեն-2-իլ խումբը գտնվում է 3-մեթիլբուտեն-2-իլ և բուտեն-2-իլ խմբերի միջև:

Տեղին է նշել, որ 3-մեթիլ-4-(պ-մեթոքսիֆենիլ)-բուտեն-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիակային աղերի թերմիկ ճեղքումը ի տարբերություն 3-մեթիլ-5-մեթոքսիպենտեն-2-իլ խումբ պարունակող աղերի ընթանում է առանց կողմնակի ռեակցիաների: Այդ տեսակետից 3-մեթիլ-4-(պ-մեթոքսիֆենիլ)-բուտեն-2-իլ խումբը նույնպես հիշեցնում է 3-մեթիլբուտեն-2-իլ խմբին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН АрмССР 32, 87 (1961).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН АрмССР 30, 271 (1960).
3. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ 31; 819 (1960).
4. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, ДАН АрмССР 35, 129 (1962).
5. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ 31, 611 (1961).
6. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 28, 1635 (1956).
7. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. А. Григорян, ДАН АрмССР 35, 67 (1962).