

А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян и Э. А. Григорян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

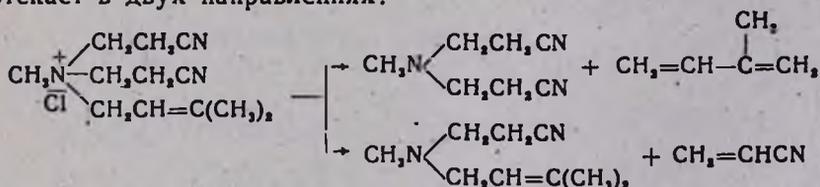
Сообщение XXIII. Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β-цианэтильную группу

В продолжение наших исследований по термическому и щелочному расщеплению аммониевых солей, содержащих одновременно две способные к отщеплению группы [1—3], нами синтезирован и подвергнут расщеплению ряд четвертичных аммониевых солей, содержащих β-цианэтильную группу.

Согласно литературным данным, аммониевые соли, содержащие β-цианэтильную группу, малоустойчивы и разлагаются при нагревании с отщеплением акрилонитрила [4—6].

Термическое расщепление синтезированных аммониевых солей также протекает очень легко. Начинается оно уже при 75—80°, бурно протекает при 100—110° и за 15—20 минут заканчивается с образованием акрилонитрила и хлористоводородной соли соответствующего амина (табл. 1).

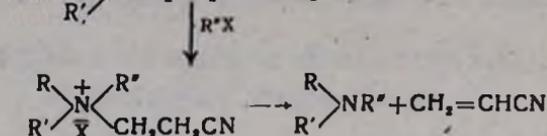
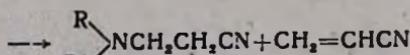
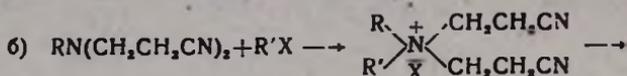
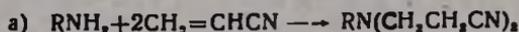
Исключение составляет хлористый N-метил-N-ди-(β-цианэтил)-N-(3-метилбутен-2-ил)-аммоний, термическое расщепление которого протекает в двух направлениях:



Термическое расщепление хлористого N-диметил-N-(β-цианэтил)-N-(3-метилбутен-2-ил)-аммония протекает настолько легко, что при попытке его перекристаллизации из спиртового раствора при 78° имеет место полное отщепление акрилонитрила и образование хлористоводородной соли N-диметил-N-(3-метилбутен-2-ил)-амина.

Водно-щелочное расщепление этих солей протекает уже при комнатной температуре; во всех случаях отщепляется акрилонитрил и образуется соответствующий третичный амин (табл. 2).

Исключительная легкость отщепления β-цианэтильной группы при термическом и щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих названную группу, может быть успешно использована в препаративных целях для синтеза смешанных третичных аминов:



Синтезированные этим путем третичные амины приведены в таблице 3.

Таблица 1
Термическое расщепление четвертичных аммониевых солей

Исходная аммониевая соль	Неаминные продукты расщепления (выход в %)	Аминные продукты расщепления (выход в %)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (96,2)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (80,8)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (94,3)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (84)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \end{array} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (94,66)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$ (89,6)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (71,6)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (93,75)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \text{Br}^-$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (94,3)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (85,5)
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (35,8)	$\text{CH}_3\text{N}\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ (43,66)
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (49,5)	$\text{CH}_3\text{N}\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$ (51,66)
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (88,96)	$\text{CH}_3\text{N}\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (86,2)
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \text{Br}^-$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (89)	$\text{CH}_3\text{N}\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ (88)

Таблица 2

Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей*

Исходная аммониевая соль	Аминные продукты расщепления (выход в %)
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \text{Cl}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad (90)$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \text{Cl}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \quad (85,6)$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}-\text{CClCH}_3 \end{cases} \text{Cl}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \quad (86,2)$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \text{Cl}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad (95,8)$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \end{cases} \text{Br}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (85)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases} \text{Br}^-$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases} \quad (88,8)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \quad (77,3)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \quad (72)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \quad (88)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \quad (86,9)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \quad (49,65)$
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \quad (61,25)$

*. Выход акрилонитрила 75—80%.

Смешанные третичные амины, синтезированные предлагаемым путем

Структурная формула	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Брутто- формула	Найдено в %			Вычислено в %			Т. пл. пикрата в °С	Брутто- формула	% N	
				най- дено	вычис- лено		С	Н	Н	С	Н	Н			най- дено	вычис- лено
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	95—98/8	1,4591	0,8806	47,28	47,05	C ₉ H ₁₆ N ₂	71,10	10,55	18,25	71,05	10,52	18,4	78	C ₁₃ H ₁₉ N ₂ O ₇	18,02	18,37
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	61—62/4	1,4469	0,8863	37,37	37,81	C ₇ H ₁₂ N ₂	67,74	10,01	21,82	67,72	9,67	22,56	78—79	C ₁₃ H ₁₅ N ₂ O ₇	19,20	19,83
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	112—115/3	1,5252	0,9960	53,55	53,15	C ₁₁ H ₁₄ N ₂	75,10	7,99	15,52	75,86	8,16	16,09	125	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₇	17,13	17,34
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	53—54/13	1,4479	0,7985	46,59	46,66	C ₉ H ₁₇ N	77,53	11,97	10,57	77,69	12,23	10,08	65	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₇	14,87	14,55
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases}$	138—142/680	1,4391	0,7920	41,56	41,15	C ₈ H ₁₃ N	76,85	11,62	11,39	76,80	12,00	11,20	77	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₇	16,41	15,81
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	86—90/30	1,4547	0,8206	50,8	51,3	C ₁₀ H ₁₅ N	79,16	12,30	10,42	78,4	12,41	9,80	79	C ₁₆ H ₂₃ N ₄ O ₇	15,55	14,65
CH ₃ N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^* \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	56—58/3	1,5058	0,9069	53,01	52,87	C ₁₁ H ₁₅ N	81,74	8,89	9,47	81,98	8,69	9,31	120—121	C ₁₇ H ₁₉ N ₄ O ₇	14,35	14,35

* Ранее известный.

Экспериментальная часть

Исходные четвертичные аммониевые соли получались взаимодействием эквимолекулярных количеств галоидного алкила и третичного амина при комнатной температуре.

Образовавшаяся густая гомогенная масса промывается эфиром и сушится в вакуум-эксикаторе.

Термическое расщепление четвертичных аммониевых солей: 0,1—0,5 моля испытуемой аммониевой соли нагревается в колбе Вюрца при 100—110° в течение 15—20 минут. Неаминные продукты расщепления перегоняются по мере образования (иногда для полного удаления требуется небольшой вакуум).

Подщелачиванием остатка выделяются амины, которые идентифицируются определением температур кипения и температур плавления смешанных проб пикратов с известными образцами.

Результаты термического расщепления приведены в таблице 1.

Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей. 0,2—0,5 моля испытуемой аммониевой соли растворяются в 100—200 мл воды, и прибавляется эквимолекулярное количество 40%-ной водной щелочи. Сразу происходит расслаивание. Верхний слой отделяется, нижний экстрагируется эфиром. Эфирный экстракт присоединяется к верхнему слою, сушится над сернистым натрием и перегоняется. Вместе с эфиром отгоняется и акрилонитрил, количество которого определяется получением β-диметиламинопропионитрила. После отгонки эфира и акрилонитрила перегоняются аминные продукты реакции.

В случае летучих аминов отделение от акрилонитрила производится переводом амина в солянокислый раствор.

Результаты щелочного расщепления приведены в таблице 2.

В ы в о д ы

1. Изучено термическое и щелочное расщепление ряда четвертичных аммониевых солей, содержащих β-цианэтильную группу.

2. Показано, что исключительно легкая отщепляемость β-цианэтильной группы при термическом и щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих названную группу, может быть успешно использована в препаративных целях для синтеза смешанных третичных аминов.

3. N-Метил-N-(β-цианэтил)-N-(3-метилбутен-2-ил)-, N-метил-N-(β-цианэтил)-N-аллил-, N-метил-N-(β-цианэтил)-N-бензил-, N-метил-N-аллил-N-(3-метилбутен-2-ил)-, N-метил-N-аллил-N-бутен-2-ил- и N-метил-N-(бутен-2-ил)-N-(3-метилбутен-2-ил)- амины описываются впервые.

Ս. Փ. Բաբայան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Զ. Վ. Գրիգորյան և
Է. Ս. Գրիգորյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հազարդում XXIII: β -Ցիանէթիլ խումբ պարունակող շորթորդային ամոնիումային աղերի
թերմիկ և հիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հոդվածը նվիրված է β -ցիանէթիլ խումբ պարունակող ամոնիում-
մալին աղերի թերմիկ և հիմնային ճեղքման ուսումնասիրու-
թյանը:

Հետազոտվող ամոնիումային աղերի թերմիկ ճեղքման ուսումնասիրում
է $75-80^\circ$ -ում, արագ ընթանում է $100-110^\circ$ -ում: Որպես ուսումնասիրելի ար-
դունք ստացվում են ակրիլախլորիդ և համապատասխան հրրորդային ամինի
հալոգենաջրածնական աղը: Միայն N-մեթիլ-N-դի-(β -ցիանէթիլ)-N-(3-մեթիլ-
բուտեն-2-իլ) ամոնիումի քլորիդի թերմիկ ճեղքման ժամանակ որպես ճեղք-
ման ոչ ամինային պրոդուկտ ակրիլախլորիդի հետ միասին ստացվում է նաև
իդոպրեն, այսինքն պոկվում է նաև 3-մեթիլ-բուտեն-2-իլ խումբը:

Թերմիկ ճեղքման արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում:

Ուսումնասիրված աղերի հիմնային ճեղքումն ընթանում է սենյակային
չերմաստիճանում: Բոլոր դեպքերում պոկվում է ցիանէթիլ խումբը և ստաց-
վում է համապատասխան երրորդային ամինը (աղյուսակ 2):

Թերմիկ և հիմնային ճեղքման ուսումնասիրության ընթացքում β -ցիանէթիլ
խմբի պոկման չափազանց մեծ դյուրինությունը կարող է օգտագործվել պրի-
պարատիվ նպատակներով՝ խառը երրորդային ամինների ստացման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Գ. Բաբայան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, ԺԱԿ ԱրմՍՍՐ 32, 87 (1961).
2. Ա. Գ. Բաբայան, Զ. Գ. Գեգեյան, Մ. Գ. Ինձջիկյան, ԶՈՒ 31, 611 (1961).
3. Ա. Գ. Բաբայան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Կոչարյան, ԻձՎ. ԱՆ ԱրմՍՍՐ, ԽՈ 16, 37 (1963).
4. Ա. Փ. Բեռլի, ԶՈՒ 21, 86 (1951).
5. Ա. Ս. Թերեթյան, Ա. Ն. Կոստ, Ս. Մ. Գրիգորյան, ԶՈՒ 23, 615 (1953).
6. R. Oda, M. Nomura, Sh. Tanimoto, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. 32, 231 (1954).