

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Ж. Г. Гегелян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений:

XXV. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей,
содержащих третичнобутильный заместитель в δ -положении
 β, γ -непредельной группы

Ранее было показано, что наличие метоксиметильного заместителя в δ -положении β, γ -непредельной группы четвертичной аммониевой соли заметно облегчает реакцию отщепления под действием водной щелочи [1].

Настоящая статья посвящена выяснению влияния третичнобутильного заместителя, находящегося в том же положении β, γ -непредельной группы.

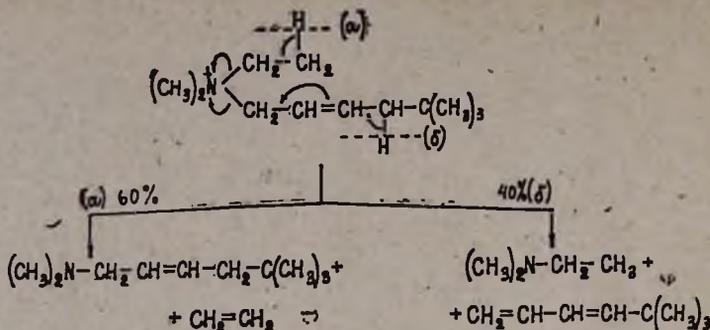
Строение аммониевых солей и результаты их воднощелочного расщепления приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, при расщеплении хлористого диметилбутен-2-ил-(5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония (I), содержащего две способные к отщеплению группы, реакция происходит исключительно за счет бутен-2-ильной, т. е. не содержащей заместителя, группы.

Та же картина наблюдается и при расщеплении хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония (II), приводящем исключительно к отщеплению изопрена. Это свидетельствует о подавляющем влиянии третичнобутильного заместителя на реакцию отщепления. Результаты расщепления бромистого диметилэтил-(5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония показывают, насколько сильно это влияние. Преобладающим продуктом реакции отщепления оказывается этилен.

Отщепление этилена наблюдали Петров и Коляскина при расщеплении хлористого триэтил-(5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония [2].

Таким образом, электродонорное влияние третичнобутильной группы полностью снимает влияние винильной группы. В результате этого склонность к протонизации водородных атомов, находящихся в δ -положении 5,5-диметилгексен-2-ильной группы, оказывается даже несколько меньшей, чем у водородных атомов β -положения этильной группы:

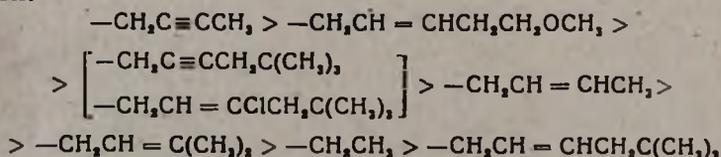


В результате воднощелочного расщепления аммониевых солей, содержащих 3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ильную группу, получают почти исключительно продукты дегидрохлорирования — расщепления (табл. 1, соли IV, V, VI). Данные по расщеплению хлористых солей диметил-(бутин-2-ил)-(3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония (IV) и диметил-(5-метоксипентен-2-ил)-(3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония (V) показывают, что отщепление происходит за счет бутин-2-ильной и 5-метоксипентен-2-ильной групп, а не 3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ильной.

Согласно данным по расщеплению солей (VI) и (VII), 3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ильная и 5,5-диметилгексен-2-ильная группы в легкости отщепления несколько превосходят бутен-2-ильную и 3-метилбутен-2-ильную группы. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ильную группу, проводилось ранее [3] с целью получения енинов, содержащих третичнобутильный заместитель. Было установлено, что щелочное расщепление хлористого триэтил-(3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония приводит к смеси с явным преобладанием енина с двузамещенной ацетиленовой группировкой в соотношении 4:1. Количество енина с концевой ацетиленовой группировкой было определено авторами аргентометрическим путем.

Образование смеси енинов наблюдалось и в наших опытах. Наличие енина с концевой ацетиленовой связью было установлено нами только качественно — образованием желтого осадка с раствором Илосвая.

На основании ранее полученных нами данных [1] и результатов расщепления солей I—VII изученные группы по относительной легкости их отщепления можно расположить в следующей последовательности:



Исходные 1-хлор-5,5-диметилгексен-2 и 1,3-дихлор-5,5-диметилгексен-2 были получены взаимодействием третичного хлористого бу-

Таблица 1

Результаты щелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих третичнобутильный заместитель в β -положении β, γ -непредельной группы

| Исходная четвертичная аммониевая соль | Ионный галогид в % | | Т. реакции расщепления в °С | Молекулярные формулы | Продукты расщепления (выход в %) | Т. пл. пикратов в °С |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| | найдено | вычислено | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \text{Cl}^-$ (I) | 13,43 | 14,45 | 105–110 | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ C_4H_8 | $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (80) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ (78) | 118–119 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \text{Cl}^-$ (II) | 12,45 | 13,69 | 105–110 | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ C_3H_6 | $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (80) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (62) | 118–119 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases} \text{Br}^-$ (III) | 29,72 | 30,30 | 110–115 | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ C_2H_4 C_8H_{14} | $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (55) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ (30) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (60) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ (39) | 118–119 195 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \end{cases} \text{Cl}^-$ (IV) | 12,37 | 12,76 | 95–100 | $\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{N}$ $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ C_4H_4 | $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (77) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (14) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ | 125–126; 121 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|---------|
| $ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{cases} \\ \bar{\text{Cl}} \qquad \qquad \qquad \text{(V)} \end{array} $ | 11,30 | 10,93 | 100—105 |
| $ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \\ \bar{\text{Cl}} \qquad \qquad \qquad \text{(VI)} \end{array} $ | 12,70 | 12,67 | 105—110 |
| $ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \\ \bar{\text{Cl}} \qquad \qquad \qquad \text{(VII)} \end{array} $ | 13,58 | 13,78 | 105—110 |

* Температура плавления йодметилата,

| 5 | 6 | 7 |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| $C_{10}H_{19}N$ | $(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH_2C(CH_3)_2$ (81) | 125—126 |
| $C_8H_{10}O$ | $CH_2=CHCH=CHCH_2OCH_3$ (76) | |
| $C_{10}H_{19}N$ | $(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH_2C(CH_3)_2$ (27) | 125—126 |
| $C_{10}H_{20}ClN$ | $(CH_3)_3NCH_2CH=CClCH_2C(CH_3)_2$ (7) | 92—93 |
| $C_8H_{13}N$ | $(CH_3)_2NCH_2CH=CHCH_3$ (44) | (151)* |
| C_4H_6 | $CH_2=CHCH=CH_2$ (36) | |
| C_8H_{12} | $\left. \begin{array}{l} CH_2=CHC \equiv CC(CH_3)_2 \\ CH \equiv CCH=CHC(CH_3)_2 \end{array} \right\} (44)$ | |
| $C_{10}H_{19}N$ | $(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH_2C(CH_3)_2$ (31) | 125—126 |
| $C_7H_{13}N$ | $(CH_3)_3NCH_2CH=C(CH_3)_2$ (44) | 102—103 |
| C_5H_8 | $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$ (28) | |
| C_8H_{12} | $\left. \begin{array}{l} CH_2=CHC \equiv CC(CH_3)_2 \\ CH \equiv CCH=CHC(CH_3)_2 \end{array} \right\} (48)$ | |

Таблица 2

Синтезированные амины

| А м и н ы | Т. кип. в °С/мм | Молекулярные формулы | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | N в % | | Т. пл. пикратов в °С | Выход в % |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|----------------------------|--------------|
| | | | | | найдено | вычислено | | |
| (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH = CHCH ₂ C(CH ₃) ₂ | 64—65/17 | C ₁₀ H ₂₁ N | 0,7709 | 1,4310 | 9,78 | 9,03 | 118—119 | 60 |
| (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH = CClCH ₂ C(CH ₃) ₂ | 83/11 | C ₁₀ H ₂₀ ClN | 0,9098 | 1,4550 | 7,69 (17,93)* | 7,33 (18,73)* | 92—93 | 83,6 |
| (CH ₃) ₂ NCH ₂ C ≡ CCH ₂ C(CH ₃) ₂ | 61—62/11 | C ₁₀ H ₁₉ N | 0,8073 | 1,4410 | 9,28 | 9,15 | 125—126 | 70,5 |

* Процент хлора.

тила с бутадиеном [4] и хлоропреном [5] соответственно. Третичные амины получены взаимодействием названных хлоридов с диметиламином; амины, описываемые впервые, приведены в таблице 2.

Расщепление четвертичных аммониевых солей

Смесь испытуемой соли с двухкратным или трехкратным (в случае солей, содержащих хлор в β, γ -непредельной группе) количеством 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане. Газообразные безазотистые продукты реакции собирались в змеевиковом приемнике, охлаждаемом до -50° , или в газометре. Перегон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из перегона извлекался неаминный продукт реакции. Подщелачиванием и экстрагированием извлекались свободные амины.

Идентификация аминов проводилась определением температуры плавления пикратов и пробы смешения их с известным образцом.

Вывод

Установлено подавляющее влияние третичнобутильного заместителя, находящегося в δ -положении β, γ -непредельной группы четвертичной аммониевой соли, на реакцию отщепления за счет этой группы. Составлен ряд относительной легкости отщепления групп.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24. IV. 1964

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան և Չ. Գ. Դեգելյան

ՉԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXV. β, γ -Չհագեցած խմբի δ -դիրքում երրորդային բաժիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ մեթօքսիմեթիլ տեղակալիչի առկայությունը β, γ -չհագեցած խմբի δ -դիրքում զգալիորեն հեշտացնում է այդ խմբի պոկումը ամոնիումային կոմպլեքսից, վերջինիս ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիայի ժամանակ:

Ներկա հոդվածը նվիրված է վերոհիշյալ տեղակալիչի ազդեցությունը հակառակ էլիկտրոնադոնորային ազդեցություն ունեցող տեղակալիչ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիայի ուսումնասիրությունը: Որպես այդպիսին ընտրել ենք երրորդային բուտիլ խումբը: Ստացված արդյունքները (1 աղյուսակ) խոսում են այն մասին, որ երրորդային բուտիլ խումբը, իրոք որ, համաձայն իր բնույթին, դժվարացնում է այդ տեղակալիչը պարունակող β, γ -չհագեցած խմբի պոկումը

Նախկինում ստացված արդյունքների և ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված I—VII չորրորդային ամոնիումային աղերի շրահիմնային ճեղքման ուսակցիակց ստացված տվյալների հիման վրա կազմված է խմբերի շարք՝ ըստ նրանց պոկման համեմատական դյուրինութլան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ 31, 611 (1961); 33, 2181 (1963).
2. Э. Н. Коляскина, А. А. Петров, ЖОХ 32, 1091 (1962).
3. И. А. Маретина, А. А. Петров, ЖОХ 32, 127 (1962).
4. А. А. Петров, К. В. Лэатс, ЖОХ 26, 1116 (1956).
5. А. А. Петров, Э. Н. Коляскина, ЖОХ 30, 1450 (1960).