

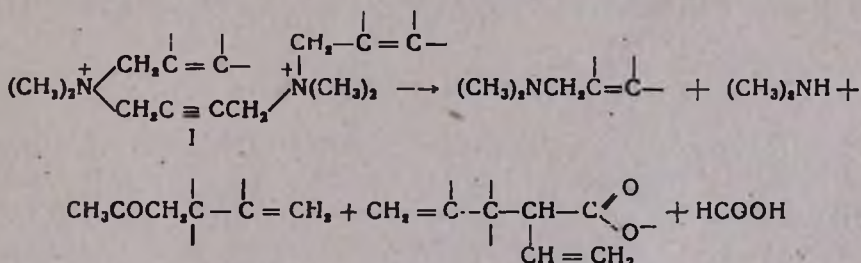
УДК 542.921+547.333.4

М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян и А. Т. Бабалян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXXI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей, содержащих хлор в общем радикале

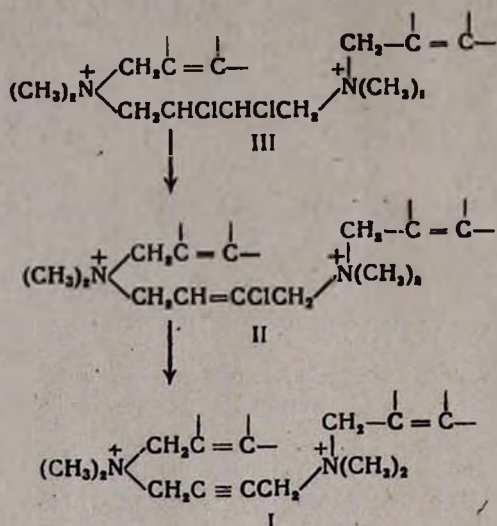
Было показано [1], что диаммониевые соли общей формулы I под действием водной щелочи отщепляют третичный и вторичный амины с образованием аллилацетона; соответствующего взятой аммониевой соли, непредельной кислоты с числом углеродных атомов в молекуле, равным сумме чисел углеродных атомов общей и одной из аллильного типа групп, и муравьиной кислоты:



Настоящее сообщение посвящено реакции воднощелочного расщепления солей общей формулы II и III.

Можно было ожидать, что воднощелочное расщепление солей формулы III будет протекать через промежуточную стадию образования солей формулы II. Щелочное расщепление солей II и III привело к результатам, близким между собой, а также с солями общей формулы I, с той лишь разницей, что в продуктах щелочного расщепления солей II и III установлено также наличие, правда, очень небольшого количества, диацетиленов — вещества, являющегося основным безазотистым продуктом реакции щелочного расщепления триметил-аммониевых аналогов солей формулы I и II [2].

Результаты расщепления солей II и III приведены в таблице. Близость результатов щелочного расщепления солей I, II и III говорит, по-видимому, о том, что превращения солей III протекают через стадию дегидрохлорирования в соли II и, что превращения солей II в свою очередь протекают, по крайней мере, в основной своей части, через стадию образования солей I.



В предыдущем сообщении [1] отмечалось, что в случае соли I с металлильным радикалом образования лактона не наблюдается. Аналогично этому лактон не был обнаружен и при расщеплении соли IIб, имеющей в качестве аллильного типа радикала металлильный радикал.

Экспериментальная часть

Получение 1,4-бисдиметиламино-2,3-дихлорбутана. Через раствор 63,9 г (0,45 моля) 1,4-бисдиметиламинобутена-2 [3] в 180 мл 34% соляной кислоты при охлаждении пропущено 33,4 г (0,47 моля) хлора. Смесь подщелачена после добавления эфира сначала насыщенным раствором соды, затем твердым едким натром и экстрагирована эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушены над сернокислым магнием и после отгонки растворителя перегнаны в вакууме. Получено 59 г (61,5%) 1,4-бисдиметиламино-2,3-дихлорбутана, т. кип. 76—79°/3 мм; d_4^{20} 1,0531; n_D^{20} 1,4650. Найдено M_{R_D} 55,91; вычислено 55,36. Найдено %: С 45,85; Н 8,84; N 13,21; Cl 32,45. $C_8H_{18}N_2Cl_2$. Вычислено %: С 45,07; Н 8,45; N 13,14; Cl 33,30.

Пикрат, т. пл. 175—177° (из спирта).

Получение диаммониевых солей общей формулы II. К раствору 0,1 моля 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 в 100 мл метилового спирта при комнатной температуре прибавлялся 10% избыток двойного молярного количества соответствующего третичного амина. На следующий день спирт отгонялся в вакууме без нагревания. Остаток промывался эфиром и сушился в вакууме. Данные элементарного анализа полученных солей приведены в таблице.

Получение диаммониевых солей общей формулы III осуществлялось по [1].

Расщепление бромистого 1,4-бис-(диэтилкротиламмоний)-2-хлорбутена-2 (IIг). Смесь 100,5 г (0,2 моля) соли (IIг) и 32 г едкого натра в 75 мл воды нагревалась на масляной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Обратной титрацией солянокислого раствора найдено 0,319 моля амина. Экстрагированием эфиром выделен неаминный продукт реакции. Получено 7,4 г (33%) 3-метилгексен-1-она-5, т. кип. 60—64°/55 мм, d_4^{20} 0,8374, n_D^{20} 1,4222. MR_D найдено 33,99; вычислено 34,07. Найдено %: С 74,86; Н 10,36. $C_7H_{14}O$. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 71—72°. Найдено %: С 53,85; Н 5,39. $C_{13}H_{16}N_4O_4$. Вычислено %: С 53,42; Н 5,47. Подщелочением солянокислого раствора, экстрагированием эфиром и разгонкой выделено 6,2 г (42,4%) диэтиламина с т. кип. 55—60°/680 мм, т. пл. оксалата 214—215° и 25,5 г (100%) диэтилбутен-2-иламина с т. кип. 134—136/680 мм и т. пл. пикрата 82—83°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Из остатка в реакционной колбе подкислением и экстрагированием эфиром получено 1,5 г (5,4%) лактона 4-метил-1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты, т. кип. 100—105°/6 мм; d_4^{20} 1,0370; n_D^{20} 1,4592. MR_D найдено 36,92; вычислено 37,04. Найдено %: С 68,70; Н 8,80. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57.

Строение лактона подтверждено данными ИК-спектра, свидетельствующими о наличии незамещенной винильной группы (интенсивное поглощение в области 3075 $см^{-1}$) и γ -лактонного кольца (интенсивное поглощение в области 1792 $см^{-1}$). В змеевиковом приемнике обнаружено 0,0158 моля (7,8%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы. Щелочное расщепление остальных солей проводилось аналогично вышеописанному.

Расщепление 1,4-бис-(диметилаллиламмоний)-2-хлорбутена-2 (IIа). Из 46 г (0,11 моля) соли (IIа) получено 0,196 моля (89%) амина. Из него после взаимодействия свободного амина с акрилонитрилом [1] выделено 0,0896 моля (81,4%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 107°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилаллиламина, и 9 г (83,5%) диметил- β -цианэтиламина с т. пл. пикрата 155°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получено 5,5г (51%) аллилацетона, т. кип. 121—123°/680 мм, *2,4-динитрофенилгидразон*, т. пл. 102°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном аллилацетона, 0,6 г (4,4%) лактона 1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты [1], 0,0091 моля (8,3%) муравьиной кислоты и 175 мл (7%) диацетилена, дающего характерный красный осадок с раствором Илосвая.

Расщепление бромистого 1,4-бис-(диметилметаллиламмоний)-2-хлорбутена-2 (IIб). Из 44,6 г (0,1 моля) соли (IIб) получено 0,182 моля (91%) амина. Из него после взаимодействия с акрилонит-

Таблица

Результаты щелочного расщепления 1,4-дичетвертичных аммониевых солей, содержащих 2-хлорбутен-2-ильную или 2,3-дихлорбутиленовую общую группу

Исходные соли	Ионный галоид в %		Продукты расщепления (выход в %)	Т. пл. в °C	
	найдено	вычислено		2,4-динитро- фенилгидра- зона	пикрата
2	3	4	5	6	6
$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 & & \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \\ & & \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 & & \\ & & \\ \text{Br} & & \text{Br} \end{array}$ IIa	38,32	38,23	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (50) \\ \text{HOOCCHCH}=\text{CH}_2^{**} \quad (4) \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{HCOOH} \quad (8) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad (83) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (81) \end{array}$	103	155* 105
$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 & & \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ & & \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 & & \\ & & \\ \text{Br} & & \text{Br} \end{array}$ IIб	35,24	35,83	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \quad (47) \\ \text{HCOOH} \quad (11) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad (66) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \quad (98) \end{array}$	95	155* 106
$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 & & \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ & & \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 & & \\ & & \\ \text{Br} & & \text{Br} \end{array}$ IIв	34,03	33,72	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (48) \\ \text{HOOCCHCH}=\text{CH}_2 \quad (3) \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \text{HCOOH} \quad (14) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad (79) \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad (73) \end{array}$	89	157 101

2	3	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \quad \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ IIr	32,40	31
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CHClCHClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ IIIa	35,67	35
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CHClCHClCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ IIIb	16,91	17

* Т. пл. пикрата диметил-β-цианэтидамина.

** Выделены в виде лактона.

4	5	6	7
84	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$ (33) $\text{HOOCCHCH} = \text{CH}_2^{**}$ (5) $\text{CH}_3\text{CHCH} = \text{CH}_2$ HCOOH (8) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (42) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2$ (100)	72	оксалат 214—215 82—83
16	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (42) $\text{HOOCCHCH} = \text{CH}_2^{**}$ (следы) $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ HCOOH (21) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (62) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (74)	102	115* 107
14	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (33) $\text{HOOCCHCH} = \text{CH}_2^{**}$ (10) $(\text{CH}_3)_2\text{CCH} = \text{CH}_2$ HCOOH (3) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (77) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (80)	87—88	157 102

рилом выделено 0,098 моля (98%) диметилметаллиламина с т. пл. пикрата 106°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом известного образца и 6,5 г (65,3%) диметил-β-цианэтиламина с т. пл. пикрата 155°. Получено 5,3 г (47,3%) 2-метилгексен-1-она-5, т. кип. 142—146°/680 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 95°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном специально синтезированного образца [1], 0,0115 моля (11,5%) муравьиной кислоты и следы диацетилена.

Расщепление бромистого 1,4-бис-(диметил-γ,γ-диметилаллиламмоний)-2-хлорбутена-2 (IIв). Из 71,8 г (0,151 моля) соли (IIв) получено 0,276 моля (91,3%) амина. Из него получено 0,12 моля (79,5%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 12,5 г (73,3%) диметил-γ,γ-диметилаллиламина с т. пл. пикрата 102°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом известного образца. Получено 9,2 г (48,3%) 3,3-диметилгексен-1-она-5, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 89° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном заведомого образца, полученного при расщеплении хлористого 1,4-бис-(диметил-γ,γ-диметилаллиламмоний)-бутена-2 [1], 0,7 г (3%) лактона 4,4-диметил-1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты [1], 0,0218 моля (14,4%) муравьиной кислоты и следы диацетилена.

Расщепление хлористого 1,4-бис-(диметилаллиламмоний)-2,3-дихлорбутана (IIIа). Из 38,9 г (0,085 моля) соли (IIIа) получено 0,16 моля (94,1%) амина. Из него после взаимодействия с акрилонитрилом выделено 0,033 моля (74%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 107° и 0,053 моля (62,3%) диметил-β-цианэтиламина с т. пл. пикрата 155°. Получено 3,5 г (42%) аллилацетона, т. кип. 123—124°/680 мм, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 102°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, следы лактона 1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты и 0,0183 моля (21,6%) муравьиной кислоты. Найдены следы диацетилена.

Расщепление хлористого 1,4-бис-(диметил-γ,γ-диметилаллиламмоний)-2,3-дихлорбутана (IIIб). Из 32 г (0,075 моля) соли (IIIб) получено 0,12 моля (80%) амина. Из него получено 0,058 моля (77,3%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 6,8 г (80%) диметил-γ,γ-диметилаллиламина с т. пл. пикрата 101°. Получено 3,1 г (32,8%) 3,3-диметилгексен-1-она-5 с т. кип. 53° при 40 мм и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 87—88°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, 1,2 г (10,4%) лактона 4,4-диметил-1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты и 0,0025 моля (3,3%) муравьиной кислоты.

В ы в о д ы

На основании близости результатов щелочного расщепления 1,4-диаммониевых солей общей формулы II и III с результатами рас-

щепления солей формулы I сделано предположение, что расщепление солей III протекает через промежуточную стадию образования солей II и что расщепление последних в свою очередь протекает через стадию образования солей формулы 1.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VII 1964

Մ. Հ. Իճճիկյան, Ս. Ս. Գրիգորյան, Մ. Ժ. Հովսեփյան և Ս. Թ. Քաբայան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՒՌՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI. Հնդեանուր ռադիկալում բյուր պարունակող 1.4-դիամոնիումային աղերի
հիմնային հեղուկում

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում [1] ցույց էր տրված, որ I ընդհանուր կառույցի դիամոնիումային աղերը ջրային հիմքի ազդեցությամբ անջատում են երկրորդային և երրորդային ամիններ՝ առաջացնելով դիամոնիումային աղի ախլ խմբին համապատասխանող ախլացետոն, մրջնաթթու և չհագեցած թթու, որի ածխածինների թիվը հավասար է ընդհանուր խմբի և մեկ ախլային խմբի ածխածինների ատոմների թվի գումարին:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ II և III ընդհանուր կառույց ունեցող դիամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումը բերում է նման արդյունքների: Ջրահիմնային ճեղքման արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Հավանական է թվում, որ II և III ընդհանուր կառույց ունեցող երկամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքմանը նախորդում է դեհիդրոքլորացման բնակցիան, որը միջանկյալորեն առաջացնում է I կառույցի ամոնիումային աղեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Манасян, Известия АН АрмССР, ХН 15, 562 (1962).
2. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОХ, 27, 604 (1957).
3. R. Willstätter, V. Schmüdel, Ber. 38, 1997 (1905).