ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 3, 1966

УДК 542.921+547.333.4

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXXVI. Термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную и циклопентен-2-ильную группы

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

Изучено термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную и циклопентен-2-ильную группы. Показано, что эти группы по легкости отщепления превосходят 3-метилбутен-2-ильную при термическом расщеплении и уступают ей при щелочном.

Ранее было изучено термическое и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β,γ-непредельные группы. Был выяснен ряд закономерностей по влиянию заместителей как в аммониевом комплексе, так и в β,γ-непредельной группе на ход реакции [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению реакции термического и щелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную и циклопентен-2-ильную группы. Результаты реакции термического расщепления приведены в таблице 2, щелочного расщепления — в таблице 3.

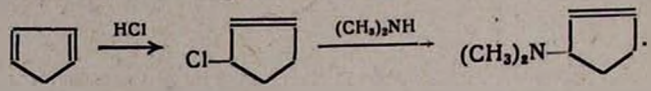
Как видно из данных таблицы 2, термическое расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих как 2,3-диметилбутен-2-ильную, так и циклопентен-2-ильную группы, протекает гладко, без побочных реакций и приводит к соответствующим диенам с высокими выходами.

При термическом расщеплении соли II (табл. 2) в качестве безазотистого продукта реакции образуется 2,3-диметилбутадиен, а при расщеплении соли IV — циклопентадиен. Следовательно, в этой реакции 2,3-диметилбутен-2-ильная и циклопентен-2-ильная группы по легкости отщепления превосходят 3-метилбутен-2-ильную [2].

Как и следовало ожидать, при щелочном расщеплении солей II и IV (см. табл. 3) в качестве безазотистого продукта реакции в обоих случаях получается изопрен, т. е. при реакции щелочного расщепления эти группы по легкости отщепления уступают 3-метилбутен-2-ильной.

Нужные для получения исходных четвертичных аммониевых солей третичные амины 1-диметиламино- и 1-диэтиламино-2,3-диметилбутены-2 были синтезированы присоединением диметиламина и

диэтиламина к 2,3-диметилбутадиену в присутствии каталитических количеств натрия [3]. Попытки получить 1-диметиламино-циклопентен-2 аналогичным путем не дали положительного результата; этот амин мы получили по следующей схеме:



Суммарный выход 50%. Данные о полученных четвертичных аммониевых солях приведены в таблице 1.

Экспериментальная часть

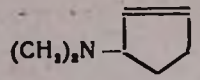
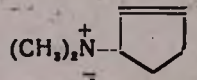
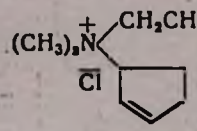
Расщепление йодистого триметил(2,3-диметилбутен-2-ил)-аммония (I). а) *Термическое.* 13,4 *г* (0,05 моля) соли нагревалось в колбе Вюрца, соединенной с холодильником и приемником, в течение 20 минут при 200—210°С. В отгоне получено 3,64 *г* (88,6%) 2,3-диметилбутадиена с т. кип. 64—65°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4400 [4]. Остаток в реакционной колбе (9,6 *г*) промыт ацетоном. Получено 9,2 *г* (выход почти количественный) йодгидрата триметиламина с температурой плавления 255°; не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

б) *Щелочное.* Смесь 12,7 *г* (0,047 моля) соли, 4 *г* едкого натра, 10 *мл* воды и 10 *мл* полиэтиленгликоля кипятилась на масляной бане. Реакция начинается при 98°. К концу расщепления температура реакционной смеси была доведена до 123°. Выделившийся при расщеплении триметиламин — 0,041 моля (87,2%) улавливался титрованным раствором соляной кислоты; хлоргидрат плавится при 274° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 2,9 *г* (75,2%) 2,3-диметилбутадиена с т. кип. 64—66°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4396.

Термическое расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(2,3-диметилбутен-2-ил)аммония (II). Опыт проведен аналогично первому. Из 19,4 *г* (0,086 моля) соли при нагревании (135—150°) было получено 7 *г* (0,0852 моля, 99%) 2,3-диметилбутадиена с т. кип. 63—65°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,7234, 12,3 *г* (0,0822 моля, 95,5%) хлоргидрата 1-диметиламино-3-метилбутена-2, подщелочением которого получено 7,65 *г* (0,0677 моля, 78,8%) свободного основания с т. кип. 115—118°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4280. Пикрат плавится при 101° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Щелочное расщепление хлористого диэтил-(3-метилбутен-2-ил)-(2,3-диметилбутен-2-ил)аммония (IIa). Смесь 15,6 *г* (0,06 моля) соли, 4,8 *г* едкого натра и 19 *мл* воды кипятилась на масляной бане. Реакция начинается при температуре реакционной смеси 105°. С водяным паром перегоняются продукты расщепления, которые со-

Четвертичные аммонневые соли

Исходные: амин	Исходные: алкилгалогенид	Полученная соль	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	% ионного галоида: найдено	% ионного галоида: вычислено
$(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$	CH_3J	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(\bar{J})-CH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$* I	98	215—16	$C_9H_{20}NJ$	46,64	47,21
»	$ClCH_2CH=C(CH_3)_2$	$(CH_3)_2\overset{+}{N}(\bar{Cl})(CH_2CH=C(CH_3)_2)(CH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2)$ II	96	108—10	$C_{13}H_{26}NCl$	14,91	15,32
$(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$	»	$(C_2H_5)_2\overset{+}{N}(\bar{Cl})(CH_2CH=C(CH_3)_2)(CH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2)$ IIa	96	—	$C_{15}H_{30}NCl$	13,85	13,68
	CH_3J	 III	94	181—82	$C_8H_{16}NJ$	50,45	50,04
»	$ClCH_2CH=C(CH_3)_2$	 IV	80	126—27	$C_{13}H_{22}NCl$	16,95	16,39

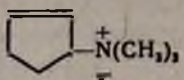
* Соль получена прикапыванием йодистого метила в эфирный раствор амина.

** Соль получена при долгом стоянии эквимолекулярной смеси амина и галоидного алкила.

Таблица 2

Термическое расщепление четвертичных аммониевых солей

Исходная соль	Выход продуктов расщепления в %%	
	неаминных	аминных
$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$ $\overline{J}$ I	$CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH_2$ (89)	$(CH_3)_3N$ (100)
$(CH_3)_2\overset{+}{N}\langle CH_2CH=C(CH_3)_2$ $CH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$ $\overline{Cl}$ II	$CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH_2$ (99)	$(CH_3)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$ (79)
$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ $\overline{J}$ III	(91)	$(CH_3)_3N$ (95)
$-\overset{+}{N}\langle CH_2CH=C(CH_3)_2$ $(CH_3)_2$ $\overline{Cl}$ IV	(78)	$(CH_3)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$ (79)



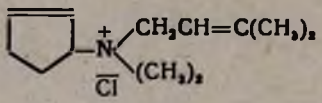
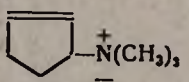
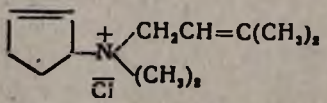


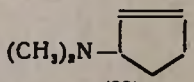
Таблица 3

Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей

Исходная соль	Выходы продуктов расщепления в %%	
	неаминных	аминных
$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$ $\overline{J}$ I	$CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH_2$ (75)	$(CH_3)_3N$ (87)
$(C_2H_5)_2\overset{+}{N}\langle CH_2CH=C(CH_3)_2$ $CH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$ $\overline{Cl}$ IIa	$CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$ (67)	$(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)=$ $=C(CH_3)_2$ (93)
$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ $\overline{J}$ III	(67)	$(CH_3)_3N$ (99)
$-\overset{+}{N}\langle CH_2CH=C(CH_3)_2$ $(CH_3)_2$ $\overline{Cl}$ IV	$CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$ (71)	$(CH_3)_2N-$ (92)







бираются в охлаждаемом льдом приемнике. Отгон подкислен соляной кислотой, верхний слой отделен, высушен и перегнан. Получено 2,6 г (0,04 моля, 66,61%) изопрена с т. кип. 33°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4208.

Солянокислый слой обработан щелочью, экстрагирован эфиром, экстракт высушен и перегнан. Получено 8,6 г (0,056 моля, 93,3%) 1-диэтиламино-2,3-диметилбутена-2 с т. кип. 58°/14 *мм*, n_D^{20} 1,4445, оксалат которого плавится при 78—79° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [3].

Расщепление йодистого триметил-(циклопентен-2-ил)аммония (III). а) *Термическое.* Опыт проведен аналогично первому. Из 15,8 г (0,06 моля) соли при нагревании (185—190°) получено 3,6 г (0,0545 моля, 90,8%) циклопентадиена с т. кип. 37—38°, n_D^{20} 1,4485 [5] и 10,7 г (0,0572 моля, 95,3%) йодгидрата триметиламина, который плавится при 255° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б) *Щелочное.* Опыт проводили аналогично второму. Из 26,1 г (0,102 моля) соли, 8 г едкого натра, 16 *мл* воды и 16 *мл* полиэтиленгликоля получено 4,5 г (0,067 моля, 67%) циклопентадиена с т. кип. 36—39°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4470, и 0,10082 моля (98,8%) триметиламина, пикрат которого плавится при 216° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(циклопентен-2-ил)аммония (IV). а) *Термическое.* Из 13,9 г (0,0645 моля) соли нагреванием при 145—160° получено 3,3 г (0,05 моля, 77,5%) циклопентадиена с т. кип. 35—38°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4490 и 5,8 г (0,051 моля, 79%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 116—119°, n_D^{20} 1,4295.

б) *Щелочное.* Из 26 г (0,12 моля) соли, 9,6 г едкого натра, 19 *мл* воды и 12 *мл* полиэтиленгликоля получено 5,8 г (71%) изопрена с т. кип. 32—33°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4208 и 12,4 г (92,2%) 1-диметиламиноциклопентена-2 с т. кип. 125—127°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4520, пикрат которого плавится при 182° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получение 1-диметиламиноциклопентена-2. Через раствор 51 г (0,7727 моля) циклопентадиена в 100 *мл* четыреххлористого углерода, при охлаждении до —15, —10° был пропущен ток сухого хлористого водорода до поглощения 31 г. На следующий день к реакционной смеси добавлено 150 *мл* эфира, и при охлаждении льдом пропущен диметиламин до поглощения 72 г. Смесь оставлена на ночь. На следующий день фильтрованием отделен хлоргидрат диметиламина (35,7 г). Фильтрат обработан соляной кислотой до кислой реакции. Из солянокислого слоя подщелочением получено 42,3 г (0,381 моля, 49,3%) 1-диметиламиноциклопентена-2 с т. кип. 44°/32 *мм*, d_4^{30} 0,8530; n_D^{20} 1,4540. Пикрат плавится при 182°. По литературным

данным [6], т. кип. 129—131°/760 *мм*, 37°/30 *мм*, n_D^{20} 1,4549; т. пл. пикрата 162°.

Расхождение температур плавления пикратов побудило нас определить содержание азота. Найдено %: N 16,08, $C_{13}H_{16}O_7N_4$. Вычислено %: N 16,47.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1964

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVI. 2,3--Դիմեթիլբուտեն-2-իլ և ցիկլոպենտեն-2-իլ խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջերմային և հիմնային ճեղքումը

Ա. Թ. Բաբայան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ջ. Վ. Գրիգորյան և Է. Ա. Գրիգորյան

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրել ենք 2,3-դիմեթիլբուտեն-2-իլ և ցիկլոպենտեն-2-իլ խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի (աղյուսակ 1) ջերմային և հիմնային ճեղքման ռեակցիաները։ Ջերմային ճեղքման արդյունքները բերված են 2, իսկ հիմնային ճեղքման ռեակցիայի արդյունքները՝ 3 աղյուսակում։ Համաձայն աղյուսակներում բերված տվյալների, վերը նշված խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջերմային և հիմնային ճեղքումն ընթանում է հարթ, առանց կողմնակի ռեակցիաների և հանգեցնում է համապատասխան դիեններին և երրորդային ամիններին գոլացմանը։

Ցույց է տրված, որ վերը նշված խմբերն իրենց պոկման դյուրինությամբ գերազանցում են 3-մեթիլբուտեն-2-իլ խմբին՝ ջերմային ճեղքման և զիջում վերջինին՝ հիմնային ճեղքման ժամանակ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян*, ЖОХ, 31, 819 (1961); *А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян*, ЖОХ, 31, 611 (1961); *А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, С. Т. Кочарян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 37 (1963); *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян*, ЖОХ, 33, 1766 (1963).
2. *А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян*, ДАН, АрмССР, 32, 2, 87 (1961).
3. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 161 (1965).
4. *П. Вацулик*, „Химия мономеров", ИЛ, Москва, 1960, т. I, стр. 661.
5. *G. Kraemer, A. Spilker*, Ber. 29, 552 (1896).
6. *P. Maitte*, Bull. soc. chim. France 1959, 499.