

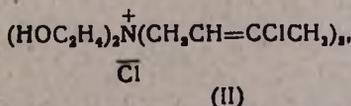
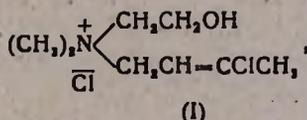
Синтез и щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с 3-хлорбутен-2-ильной группой одну, две и три β-оксиэтильные группы

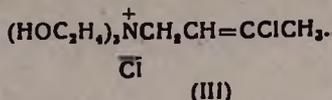
И. Я. Зурабов

В статье впервые описываются синтезы хлористого диметил-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-ил)аммония, ди-(β-оксиэтил)-ди-(3-хлорбутен-2-ил)аммония и три(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)аммония. Показано, что при водно-щелочном расщеплении указанных солей отщепляется всегда 3-хлорбутен-2-ильная группа в виде смеси винилацетилена и хлоропрена и получается соответствующий третичный амин. Показана также возможность применения щелочного расщепления указанных солей для синтеза третичных аминов с одной, двумя и тремя β-оксиэтильными группами.

В связи с проводимыми нами исследованиями по щелочному расщеплению четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу [1, 2, 3], был синтезирован ряд солей, содержащих в аммониевом комплексе наряду с 3-хлорбутен-2-ильной или бутин-2-ильной группой также одну, две и три β-оксиэтильные группы. Нами с А. Т. Бабаян и Г. М. Мкряном [4] впервые был описан синтез и водно-щелочное расщепление хлористого диметил-β-оксиэтилбутин-2-иламмония, а также синтез ди-(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)аммина. Было указано о получении из этого амина четвертичной аммониевой соли действием на него 1,3-дихлорбутена-2, однако, подробные данные о синтезе, свойствах и щелочном расщеплении полученной соли не приводились.

В настоящей статье описываются синтез и водно-щелочное расщепление следующих четвертичных аммониевых солей, содержащих в аммониевом комплексе наряду с 3-хлорбутен-2-ильной группой одну, две или три β-оксиэтильные группы: хлористого диметил-β-оксиэтил-3-хлорбутен-2-иламмония (I), хлористого ди-(β-оксиэтил)-ди(3-хлорбутен-2-ил)аммония (II) и хлористого три-(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)-аммония (III)





Соли (I) и (III) описываются впервые. Соль (I) была синтезирована действием этиленхлоргидрина на диметил-3-хлорбутен-2-иламин, (II) получалась действием 1,3-дихлорбутена-2 на ди-(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)амин, а (III) — как действием этиленхлоргидрина на ди(β-оксиэтил)-(3-хлорбутен-2-ил)амин, так и действием 1,3-дихлорбутена-2 на три-(β-оксиэтил)амин. Соли (I) и (II) получались с количественными выходами, а выход соли (III) в первом случае достигал 97%, а во втором — 87%.

Расщепление всех солей производилось 40% водным раствором едкого кали. Результаты расщепления показали, что во всех испытанных солях отщепляется 3-хлорбутен-2-ильная группа с разрывом цепи в положениях 1,4 и с образованием вещества с сопряженными связями. При быстром расщеплении четвертичной соли образуется в основном хлоропрен с примесью моновинилацетилена, а при взаимодействии четвертичной соли со щелочью вначале при низкой температуре, недостаточной для расщепления, происходит β,γ-дегидрохлорирование, а затем при повышении температуры — расщепление с образованием моновинилацетилена.

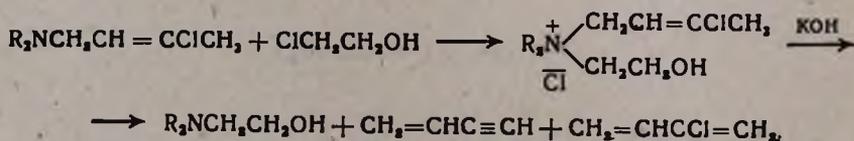
Во всех случаях оксиэтильные группы остаются связанными с азотом и образуют соответствующий третичный амин.

Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают высказанное нами раньше [1] предположение о том, что при щелочном расщеплении четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу, последняя отщепляется легче всех взятых нами групп, кроме бутин-2-ильной, так как имеет в δ-положении к азоту наиболее протонируемый атом водорода, протонизация которого вызывается влиянием β,γ-кратной связи и аммониевого комплекса.

Такое течение реакции может быть объяснено атакой нуклеофильным гидроксильным ионом основания δ-водородного атома этой группы, в результате чего происходит расщепление в положениях 1,4 с образованием описанных продуктов [5].

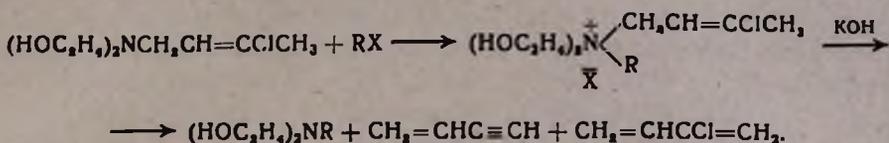
Как известно, расщепление четвертичных аммониевых солей может применяться для получения третичных аминов. В нашем случае эта реакция может служить удобным способом получения третичных аминов, содержащих одну, две или три β-оксиэтильные группы.

Получение третичных аминов с одной β-оксиэтильной группой можно проводить, исходя из этиленхлоргидрина и диалкил-3-хлорбутен-2-ил аминов по схеме:

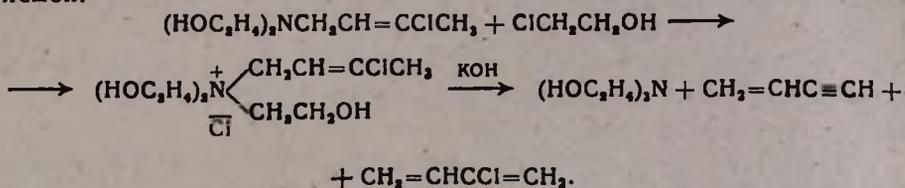


Синтез исходных диалкил-3-хлорбутен-2-иламинов разработан А. Т. Бабаян и А. А. Григорян [6] и А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян [7].

Получение третичных аминов с двумя β-оксиэтильными группами можно проводить, исходя из диэтанол-(3-хлорбутен-2-ил)амина [4] и соответствующих галоидалкилов по схеме:



Получение же триэтаноламина, исходя из диэтаноламина через диэтанол-(3-хлорбутен-2-ил)-амин и этиленхлоргидрин, выражается схемой:



Экспериментальная часть

Получение и щелочное расщепление хлористого диметил-β-оксиэтил-(3-хлорбутен-2-ил)аммония. К 22 г (0,166 моля) диметил-3-хлорбутен-2-иламина прибавлено 13,5 г (0,166 моля) этиленхлоргидрина. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 9 часов. Получено 35 г четвертичной соли. Выход количественный. Соль гигроскопична. Найдено %: Cl 16,48. C₈H₁₇NOCl₂. Вычислено %: Cl 16,58.

К 35 г (0,165 моля) полученной соли прибавлено 23 г (0,4 моля) едкого кали в виде 40% водного раствора. Расщепление происходило при нагревании реакционной колбы на водяной бане при температуре (в колбе) 91—93° и закончилось в течение 1,5 часов.

В приемнике, охлаждаемом до -20°, было собрано 4,7 г конденсата, который при нагревании до 6° весь испарился, т. е. хлоропрена не содержал и с раствором Илосвая давал характерный желтый осадок. Выход винилацетилен 54,6%. Из реакционной колбы прибавлением твердого едкого кали выделен аминный слой, в котором после отгонки найдено титрованием 0,1008 моля амина. Выход амина 60,6%.

После вторичной перегонки определены константы: т. кип. 130—132°/680 мм; n_D²⁰ 1,4325; d₄²⁰ 0,893. Т. пл. пикролоната 193°. Константы диметил-β-оксиэтиламина: т. кип. 135°/760 мм; n_D²⁰ 1,4300; d₄²⁰ 0,8866, т. пл. пикролоната 197° [8]. Низкий выход амина объясняется трудностью его отделения от воды.

Получение и щелочное расщепление хлористого ди-(β-оксиэтил)-ди(3-хлорбутен-2-ил)аммония. Получение исходного ди-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-иламина описано нами ранее [4]. К 2,9 г (0,15 моля) ди-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-иламина прибавлено 18,8 г (0,15 моля) 1,3-дихлорбутена-2. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Полученная четвертичная соль перекристаллизована растворением в метиловом спирте и осаждена эфиром. Получено 47,2 г соли. Выход 98,95%. Т. пл. 133—134°. Найдено %: N 4,43; Cl 34,24. $C_{13}H_{22}NO_2Cl_2$. Вычислено %: N 4,08; Cl 34,40.

К 47,2 г (0,148 моля) хлористого ди-(β-оксиэтил)ди-(3-хлорбутен-2-ил)аммония прибавлено 0,55 моля (31 г) едкого кали в виде 40% водного раствора. Расщепление происходило при нагревании на масляной бане при температуре в колбе 106—108° и закончилось за 1 час. Было сконденсировано в змеевике, охлаждаемом до -20°, 4,3 г винилацетилена (0,082 моля). Выход 55,4%. Винилацетилен идентифицирован температурой кипения (4—5°) и образованием желтого осадка с раствором Илосвая.

Из отгона, собранного после нисходящего холодильника, обработкой соляной кислотой выделено 4,1 г (0,046 моля) хлоропрена, т. кип. 58—62°. Выход 31,1%.

Из реакционной колбы высаливанием твердым едким кали выделен аминный слой, после сушки и отгонки которого получено 20,6 г амина. Выход 76%, т. кип. 153—155°/2 мм, n_D^{20} 1,4985.

Ди-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-иламин имеет следующие константы: т. кип. 153—154°, n_D^{20} 1,4980, d_4^{20} 1,1216 [4].

Фракция диэтанол-бутин-2-иламина нами не выделялась, т. к. получалась в ничтожном количестве.

Получение и щелочное расщепление хлористого три-(β-оксиэтил)-3-хлорбутен-2-ил)аммония. а) 29,9 г (0,2 моля) триэтанол-амина вводилось в реакцию с 25 г (0,2 моля) 1,3-дихлорбутена-2. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3 часов. Получено твердой соли 47,8 г (0,174 моля). Выход 87%. Т. пл. 173—174°. Найдено %: Cl 25,25; N 4,86. $C_{10}H_{21}NO_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 25,90; N 5,10.

б) Смесь 10 г диэтанолхлорбутениламина (0,05 моля) и 4,16 г (0,05 моля) этиленхлоргидрина нагревалась на водяной бане в течение 4 часов. Получено 13,7 г (0,05 моля) твердой соли. Выход 96,75%. Т. пл. 174°. Найдено %: Cl 25,75.

К 13,7 г (0,05 моля) четвертичной соли прибавлено 7 г (0,125 моля) едкого кали в виде 40% водного раствора. Смесь нагревалась на масляной бане. Расщепление происходило при температуре (в колбе) 110—115° и закончилось в течение 1 часа. Собрано сконденсированного винилацетилена 1,9 г (0,036 моля). Выход 72%. Т. кип. 4—5°. С раствором Илосвая давал характерный желтый осадок. Отгон при обработке соляной кислотой хлоропрена не выделил.

Из реакционной колбы выделен амин, который перегнан, и получено 6,8 г амина. Выход 91,2%. Т. кип. 165—170°/2 мм, n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,1176.

Триэтилоламин имеет следующие константы: т. кип. 277—279/150 мм; n_D^{20} 1,4852, d_4^{20} 1,1242 [9].

Ереванский зооветеринарный институт

Поступило 15 XI 1965

ՄԵԿ, ԵՐԿՈՒ ԵՎ ԵՐԵՔ β -ՕՔՍԻԷԹԻԼ ԵՎ ՄԻԱԺԱՄԱՆԱԿ 3-ՔԼՈՐՐՈՒՏԵՆ-2-ԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉՈՐՐՈՂԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՍԸ

Ի. Հ. Զուրաբով

Ա մ փ ո փ ու մ .

Հողվածում առաջին անգամ նկարագրվում է դիմեթիլ-(β -օքսիէթիլ)-(3-քլորրուտեն-2-իլ) - ամոնիումի, դի-(β -օքսիէթիլ)-դի-(3-քլորրուտեն-2-իլ)-ամոնիումի և տրի-(β -օքսիէթիլ)-(3-քլորրուտեն-2-իլ)-ամոնիումի քլորիդների սինթեզը:

Ցուլց է տրված, որ վերոհիշյալ ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքումով միշտ անջատվում է 3-քլորրուտեն-2-իլ խումբը, առաջացնելով վինիլացետիլենի և քլորապրենի խառնուրդ ու համապատասխան երրորդային ամին:

Ցուլց է տրված նշված չորրորդային ամոնիումային աղերի հիմնային քալքայման գործադրման հնարավորությունը մեկ, երկու և երեք β -օքսիէթիլ խմբեր պարունակող երրորդային ամինների ստացման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Я. Зурабов, Кандидатская диссертация. Ереванский Зооветеринарный институт, 1963 г.
2. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартамян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
3. А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
4. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР, 9, 25 (1956).
5. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН АрмССР 32, 87 (1961).
6. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, ДАН АрмССР 6, 143 (1947).
7. А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян, Изв. АН АрмССР 3, 689 (1950).
8. L. Knorr, H. Matthes, Ber. 34, 3482 (1901).
9. L. Knorr, Ber. 30, 918. (1897).