

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

СХХVII. ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СОЛЕЙ ТРИМЕТИЛ-(3-ХЛОР-2-
 БУТЕНИЛ)- И -(2-БУТИНИЛ)АММОНИЯ

Т. А. СААКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 III 1976

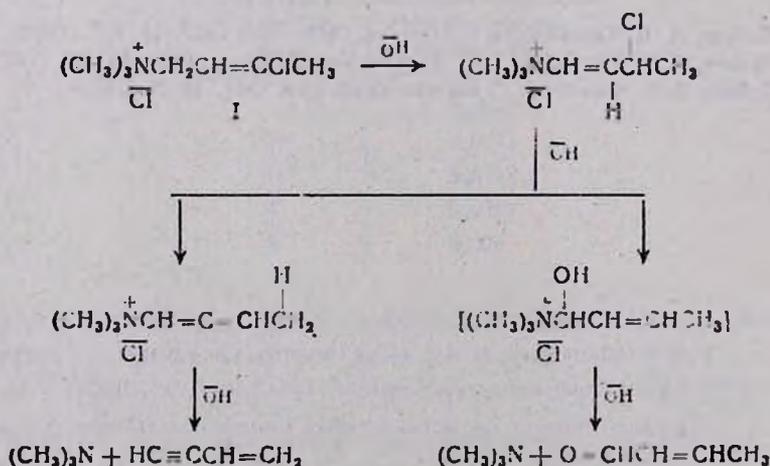
Изучено водно-щелочное расщепление хлористого триметил-(3-хлор-2-бутенил)- и водистого триметил-(2-бутинил)аммония при 25°.

Установлена возможность изомеризации диалкил-2-бутинилamina в диалкил-1,2-бу-тадениламин в щелочной среде.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

При водно-щелочном расщеплении солей триалкил-(3-хлор-2-бутенил)аммония (I) на кипящей водяной бане образуются триалкиламин, хлоропрен и винилацетилен [1]. Хлоропрен образуется в результате непосредственного 1,4-отщепления. Образованию винилацетилена предшествует дегидрохлорирование, происходящее за счет протонизации β-, а не δ-водородного атома [2,3].

Теоретически не исключается возможность минерализации хлора и через предварительную изомеризацию исходной соли. Изомеризованная соль далее может подвергнуться дегидрохлорированию с последующим отщеплением винилацетилена или α-нуклеофильной атаке с замещением хлора и расщеплением на триметиламин и кротоновый альдегид.



Целью настоящего исследования являлось более детальное изучение щелочного расщепления соли I.

Таблица 1

Результаты водно-щелочного расщепления хлористого триметил-(3-хлор-2-бутинил)аммония (I) при 25°. Мольное соотношение соли и щелочи 1:3. В скобках—под действием едкого кали в 96° этаноле при 20° [3]

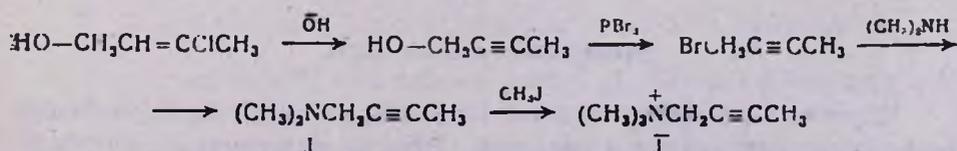
Продолжительность, час	% дегидрохлорирования	% расщепления
3	12 (50)	14,4 (12)
5	(67)	(15)
10	(80)	(26)
24	51 (82)	26,0 (19)
48	78 (81)	29,4 (19,5)
72	(82)	(19,5)
125	86	32,6
165	87,5	34,0
После 48 час. подвергнуто расщеплению при 95–96°	89,5 (80)	99,8 (100)

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что в водной среде скорость реакции ниже, чем в спиртовой. По-видимому, при этом скорость непосредственного расщепления замедляется больше, чем дегидрохлорирования. Отдельным опытом было установлено в продуктах реакции наличие всего 1,5–2% кротонового альдегида. Следовательно, минерализация хлора через нуклеофильное замещение если и имеет место, то лишь в незначительной степени.

Данные табл. 1 указывают и на то, что в водной среде в отличие от этанольной уже при 25° имеет место расщепление дегидрохлорированной соли. В связи с этим при 25° изучалось и водно-щелочное расщепление йодистого триметил-(2-бутинил)аммония IIa, полученного дегидрохлорированием диметил-3-хлорбутен-2-иламина с последующим йодметилированием.

Полученные результаты (табл. 2, IIa) свидетельствовали о наличии небольшого количества легко расщепимой примеси. И действительно, на основании данных ГЖХ и ИКС было показано, что исходный диметил-бутин-2-иламин содержит 5–7% α -алленового изомера.

Аналогичная картина наблюдалась и при изучении йодистого триметил-(2-бутинил)аммония (табл. 2, IIб), полученного согласно схеме



Образование α -алленового изомера в первом случае может иметь место или в процессе дегидрохлорирования диметил-3-хлорбутен-2-иламина, или в результате изомеризации образовавшегося диметилбутин-2-иламина в щелочной среде.

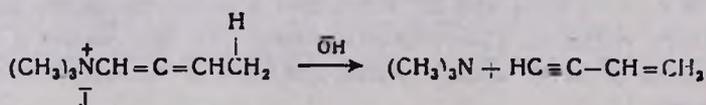
Таблица 2
Водно-щелочное расщепление солей IIa, б, в
при 25°. Мольное соотношение соли и щелочи 1:2

Продолжи- тельность, час	% расщепления		
	IIa	IIб	IIв
1	6,4	5,8	1,2
5	7,6	7,5	4,0
24	8,8	7,8	6,7
48	9,1	9,8	—
165	11,6	11,6	9,2

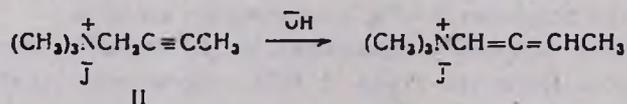
Исследования показали, что, действительно, диметилбутин-2-иламин, очищенный от α -алленового изомера кислотным гидролизом, после продолжительного нагревания с едким кали изомеризуется. Согласно данным ГЖХ, α -алленового изомера в смеси не более 6—7%. Это, однако, не исключает возможности образования α -алленового изомера и в процессе дегидрохлорирования.

Что касается образования α -алленового изомера при синтезе IIб, то выяснилось, что на всех стадиях наряду с ацетиленовым присутствует алленовый изомер. В результате наряду с диметилбутин-2-иламином получается 6—7% α -алленового амина.

В табл. 2 приводятся также данные соли IIa, полученной йодметилированием очищенного от примеси диметилбутин-2-иламина. Данные табл. 2 указывают на сравнительную легкость расщепления α -алленовой соли.



и дают основание предполагать, что изомеризация триметил-(2-бутинил)аммония в α -алленовый изомер при 20—25° происходит исключительно медленно.



Экспериментальная часть

Щелочное расщепление солей I и IIa, б, в. В круглодонную колбу, снабженную капилляром и насадкой Вюрца, соединенную с системой поглотителей с титрованной соляной кислотой, вносилось определенное

количество водного раствора 2 н соли и 6 н едкого кали. Реакционная смесь оставлялась при 25°. По истечении определенного промежутка времени растворитель вместе с образовавшимся триметиламином отгонялся под вакуумом. Обратным титрованием содержимого поглотителей определялось количество амина. В случае соли I в содержимом реакционной колбы титрованием определялось и количество образовавшегося ионного галоида (табл. I и 2). Карбонильное соединение определялось количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона эфирного экстракта реакционной смеси и солянокислого раствора. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 186°. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном кротонового альдегида.

ГХК исходных аминов осуществлялась на хроматографе «Хром-31» (колонка—анизозон 5%, твин-21 10% на целите, газ-носитель—гелий, скорость 60—80 мл/мин, $l=1$ м, $d=6$ мм).

ИК спектры снимались на приборе UR-20.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԹՈՒՄ

CXXVII. ՏՐԻՄԵԹԻԼ-(3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ)- ԵՎ -(2-ԲՈՒՏԻՆԻԼ)ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԶՐԱՀԻՄԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

S. A. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիմեթիլ-(3-քլոր-2-բուտենիլ)ամոնիում քլորիդի (I) և տրիմեթիլ-(2-բուտինիլ)ամոնիում յոդիդի (II) ջրահիմնային ճեղքումը 25°-ում: Արդյունքները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Ցույց է տրված, որ (I) աղի ճեղքման արագութունը ջրահիմնային ճեղքման դեպքում ավելի փոքր է քան սպիրտահիմնային ճեղքման դեպքում: Ընդ որում 1,4-ճեղքման արագութունը ավելի է դանդաղում, քան դեհիդրոքլորացմանը:

Ցույց է տրված, որ ընտրված պայմաններում (II) աղը ճեղքվում է շատ դանդաղ:

Հաստատված է, որ հիմքի ներկայությամբ դիալկիլ-2-բուտինիլամինները կարող են իզոմերվել դիալկիլ-1,2-բուտանդինիլամինների:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXVII. AQUEOUS-BASIC CLEAVAGE OF TRIMETHYL-(3-CHLORO-2-BUTENYL)- AND -(2-BUTYNYL)AMMONIUM SALTS

T. A. SAHAKIAN, A. Kh. GULNAZARIAN and A. T. BABAYAN

The aqueous-basic cleavage of trimethyl-(3-chloro-2-butenyl)- and trimethyl-(2-butyryl)ammonium salts has been studied.

It has been established that isomerisation of dialkyl-2-butyrylamines into dialkyl-1,2-butadienylamines may occur.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабян, Н. Г. Варданян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
2. А. Т. Бабян, Т. А. Азизян, Г. Т. Бибаян, И. А. Абрамян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 42 (1967).
3. А. Т. Бабян, Т. А. Азизян, П. С. Чобян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 61 (1966).