

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХЛIII. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ГРУППУ

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

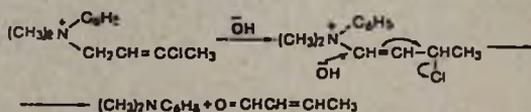
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 XI 1978

Изучено влияние растворителя (вода, спирт) и фенильной группы у азота на щелочное расщепление йодистого 1-триметиламмоний-2-бутена (I), -2-бутина (II), бромистого 1-диметилфениламмоний-2-бутена (III), -2-бутина (IV), 1,4-бис(триметиламмоний)-2-бутена (V) и 1,4-бис(диметилфениламмоний)-2-бутена (VI). Установлено ускоряющее влияние фенильной группы у азота и спиртовой щелочи на реакцию расщепления.

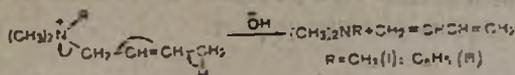
Табл. 3, библиографических ссылок 6.

Ранее показано [1], что скорость щелочного расщепления солей триалкил(3-хлор-2-бутенил)аммония, приводящего к образованию триалкиламина, хлоропрена и винилацетилена, увеличивается при замене водной щелочи на спиртовую. Установлено было также, что при замене одной алкильной группы на фенильную в спиртовой среде основным безазотистым продуктом становится не винилацетилен, а кротоновый альдегид. Образование последнего представляется через стадию прототропной изомеризации 3-хлор-2-бутенильной группы в 3-хлор-1-бутенильную с последующим нуклеофильным замещением γ -хлора в результате α -нуклеофильной атаки.



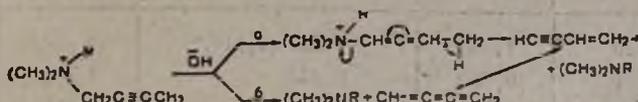
Настоящее исследование посвящено изучению влияния этих факторов на примере солей I—VI.

Результаты расщепления солей I—IV, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о благотворном влиянии на скорость реакции замены метильной группы в аммониевом комплексе на фенильную. Особенно заметно ускоряется реакция при переходе от водной среды к спиртовой. Различие в скорости расщепления солей I и III обусловлено различием в протонной подвижности δ -H в 2-бутенильной группе.



При $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ протонная подвижность $\delta\text{-H}$, естественно, выше, чем при $\text{R} = \text{CH}_3$.

Образование винилацетилен при расщеплении солей, содержащих 2-бутинилльную группу, включает в себя прототропную изомеризацию, которая может предшествовать отщеплению или протекать вслед за отщеплением (пути а и б, соответственно).



Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу схемы (а) [2, 3]. На основании приведенных в табл. 1 результатов расщепления солей I—IV, конечно, трудно судить о том, какая из стадий расщепления солей, содержащих 2-бутинилльную группу, является лимитирующей. Однако сравнение влияния изучаемых факторов на скорость расщепления солей I и III, в случае которых имеет место непосредственное 1,4-отщепление, и солей II и IV дает некоторое основание предполагать, что стадия изомеризации 2-бутинилльной группы в 1,2-бутадиенилльную не является лимитирующей.

Таблица 1

Щелочное расщепление солей I—IV под действием 4-кратного мольного количества 3 н водного и спиртового растворов едкого кали

Исходная соль $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R} \end{array}$ при $\text{R} =$	Т. реакции, °С	Продол- житель- ность, час	% расщепления			
			в водной среде		в спиртовой среде	
			при $\text{R}' =$		при $\text{R}' =$	
			CH_3	C_6H_5	CH_3	C_6H_5
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	60	3	3,0	3,7	12,7	71,8
	60	5	3,0	4,3	17,9	91,6
	80	1	17,0	25,4	37,7	77,5
	80	3	28,3	48,8	58,5	96,8
	кнп. водн. баня	1	44,5	68,0	69,7	100,0
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	60	0,33				62,6
	60	0,66				80,5
	60	1	17,9	24,0	42,4	90,9
	60	2	26,0	40,2	59,3	97,0

В случае бисаммониевых солей V и VI, как видно из данных табл. 2 и 3, замена водной щелочи на спиртовую почти не сказывается на скорости расщепления. Объясняется это, по-видимому, высокой протонной подвижностью $\alpha\text{-H}$, участвующего в отщеплении первой молекулы тре-

тичного амина, вследствие чего различие в основности водного и спиртового растворов особой роли не играет.

Таблица 2

Щелочное расщепление соли V под действием 4-кратного мольного количества 3 M водного и спиртового растворов едкого кали

Т. реак- ции, °С	Продол- житель- ность, час	Выходы продуктов расщепления, моли на моль исходной соли			
		в водном растворе		в спиртовом растворе	
		амин	винилацетилен	амин	винилаце- тилен
40	20	1,640	0,361 (0,416)*		
60	1	0,750	0,143	0,760	0,145
60	5	1,276	0,292	1,378	0,230
60	8	1,754	0,320	1,930	0,286
80	1	1,184	0,166	1,295	0,268
80	3	1,791	0,237	1,944	0,264
80	5	1,975	0,276 + 11,2% кро- тонового и 4,6% уксу- сного альдегида		

* Определен объемным методом. Во всех остальных случаях определение весовое.

Таблица 3

Щелочное расщепление соли VI под действием 4-кратного мольного количества 3 M водного и спиртового растворов едкого кали

Т. реак- ции, °С	Продол- житель- ность, час	Продукты расщепления, моли на моль исходной соли					
		в водном растворе			в спиртовом растворе		
		амин	альдегид	винил- ацетилен	амин	альдегид	винил- ацетилен
60	3	1,516	0,208	0,123	1,565*	0,427	0,097
60	5	1,665**	0,376	0,273	1,779	0,565	0,147
80	3	1,955	0,520	0,289	1,986	0,610	0,224

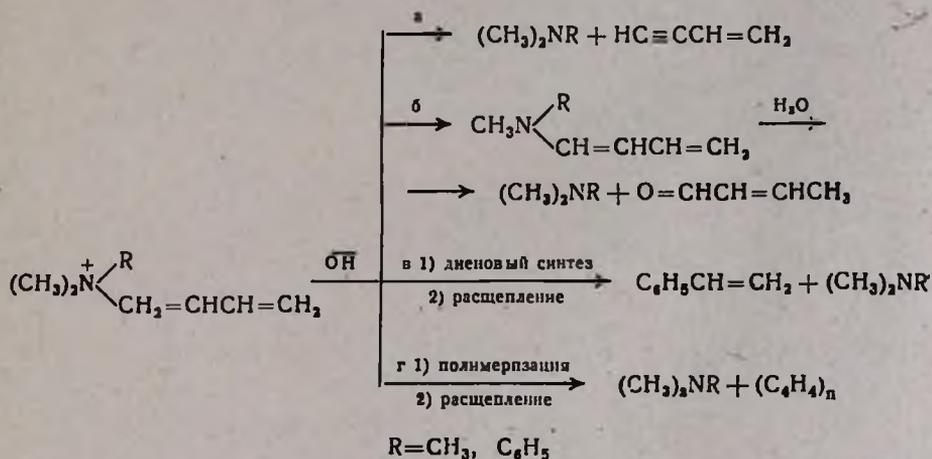
* Согласно ГЖХ, 46%, метиланилина, ** 38%, метиланилина.

Однако температурные условия реакции, как и природа групп, входящих в аммониевый комплекс, заметно влияют на ход дальнейших превращений образовавшейся промежуточной моноаммониевой соли.

Относительно влияния условий на ход термического расщепления гидроокиси 1,4- бис-(триметиламмоний)-2-бутена имеются литературные данные. Впервые эту реакцию осуществил Вильштетер еще в 1913 г. [4] в вакууме и получил винилацетилен с 29% выходом и много смолы. Позднее Слободин при расщеплении этой же гидроокиси при атмосферном давлении получил лишь следы винилацетилена [5]. Далее одним из нас совместно с сотрудниками было осуществлено водно-щелочное рас-

щепление соли V при атмосферном давлении и 110—125° [6]. При этом в качестве неаминных продуктов были получены стирол (10—20%), небольшие количества кротонового и ацетальдегидов, следы винилацетилена и смола. Результаты расщепления соли V под действием водного и спиртового растворов едкого кали в применяемых нами условиях приведены в табл. 2. В продуктах реакции нет и следов стирола. Наряду с указанными в таблице соединениями образуется ~40—50% полимерного углеводорода.

На основании литературных и наших данных [4—8] по щелочному расщеплению 1,4-диаммониевых солей, содержащих общую 2,3-непредельную группу, дальнейшие превращения промежуточно образовавшейся диенаммониевой соли можно представить схемой, включающей следующие направления:



Согласно направлению (а), имеет место β-отщепление с образованием винилацетилена. Этому направлению благоприятствует низкая температура реакции (табл. 2). Направление (б), приводящее к образованию 1,3-диенамина и продуктов его гидролиза—карбонильного соединения и вторичного амина, становится заметным при наличии в аммониевом комплексе фенильной группы, облегчающей нуклеофильное замещение у одной из метильных групп. Направлению (в), приводящему к образованию стирола через стадию диенового синтеза [6], способствует высокая температура. При R = CH₃ основным направлением является (г) [8], приводящее к образованию полимерного соединения с элементарным составом, близким к элементному составу винилацетилена.

Экспериментальная часть

Общее описание щелочного расщепления аммониевых солей I—V. В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, приемником, системой поглотителей с титрованной соляной кислотой и охлажденным до—70° змеевиком или газгольдером, вносились

равные объемы 1,5 н спиртового или водного раствора соли и 6 н едкого кали. После указанной в табл. 1—3 температурной обработки реакционная смесь в случае солей III, IV, VI разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. Если в приемнике имелся отгон, то он добавлялся к эфирному экстракту, титрованием которого определялось количество амина. В случае солей I, II, V растворитель вместе с образовавшимся амином отгонялся в вакууме. Обратным титрованием содержимого поглотителей определялось количество амина.

Винилацетилен определялся по весу конденсата в змеевике или по объему и идентифицировался раствором Илосвая. Карбонильные соединения определялись количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона из эфирного экстракта реакционной смеси и солянокислого раствора. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона кротонового альдегида 186°, ацетальдегида 145°. Не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

В случае соли VI метилфениламино-1,3-бутадиен нами не выделен. После подкисления эфирного экстракта идентифицированы кротоновый альдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона, N-метиланилин—хроматографически.

ГЖХ проводилась на хроматографе «Хром—31», колонка—10% твин—40+5% апиэзон-L на целите-545, $t=150^\circ$, $l=1,2$ м, $d=6$ мм, скорость He 60—80 мл/мин.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLIII. β, γ -ՉՉԱԳԵՑԱԾ ԿՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԳԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃՆՂՔՈՒՄԸ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծիչի (ջուր, սպիրտ) և ազոտի մոտ գտնվող ֆենիլ մեթիլֆենիլ-2-բուտեն (VI)- և 1,4-բիս-(տրիմեթիլ)-2-բուտեն (V)-ամոնիում բրոմիդների, 1-դիմեթիլֆենիլ-2-բուտեն (III)-, 2-բուտին (IV)-, 1,4-բիս-(դիմեթիլֆենիլ)-2-բուտեն (VI)- և 1,4-բիս(տրիմեթիլ)-2-բուտեն (V)ամոնիում բրոմիդների հիմնային ճեղքման վրա:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLIII. ALKALINE CLEAVAGE OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
 β, γ -UNSATURATED GROUPS

A. Ch. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN and A. T. BABAYAN

The influence of the solvent (water, alcohol) and of the phenyl group at the nitrogen atom upon the alkaline cleavage of 1-trimethyl-2-

buten (I)-, 2-butyn (II) ammonium bromides, 1-dimethyl (phenyl-2-buten (III)-, 2-butyn (IV)-, 1,4-bis(dimethylphenyl)-2-buten (VI)-, and 1,4-bis(trimethyl)-2-buten (V)-ammonium bromides has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Бабалян, Т. А. Саакян, А. Х. Гюльназарян, Т. А. Азизян, Арм. хим. ж., 30, 569 (1977).
2. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 560 (1965).
3. Т. А. Саакян, А. Х. Гюльназарян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 398 (1976).
4. R. Willstätter, T. Wirth, Ber., 46, 538 (1913).
5. Я. М. Слободин, ЖОХ, 27, 2473 (1957).
6. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, ЖОрХ, 2, 1992 (1966).
7. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
8. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 510 (1977).