ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXVI 1958 3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР,
А. А. Григорян и Г. Т. Мартиросян

Расщепление галоидалкил содержащих четвертичных аммониевых солей водной щелочью

(Представлено 30.VIII.1957)

Ранее нами было показано ([1, 2]), что четвертичные аммониевые соли, содержащие галоидалкил, под действием водной щелочи легко подвергаются реакции дегидрогалоидирования—расщепления с образованием непредельных соединений с сопряженными кратными связями.

В большинстве случаев эти реакции протекают уже при комнатной температуре, самое большее при температуре кипящей водяной бани и лишь в редких случаях требуется нагревание до 115—120°.

Простота и легкость протекания этой реакции придают ей наряду с теоретическим также и большой практический интерес.

С помощью этой реакции легко осуществляется синтез ряда малодоступных соединений с сопряженными кратными связями.

Мы надеемся, пользуясь этой реакцией, выяснить ряд интересующих нас вопросов относительно зависимости между строением и прочностью связей в аммониевых соединениях.

Настоящая статья посвящена синтезу 1-диметиламино-3-хлорбутана (I), -3-хлорбутена-3 (II), -3, 4-дихлорбутена-3 (III), -2, 2, 3-трихлорбутана (IV), -3, 3, 4-трихлорбутана (V), -3, 3, 4, 4-тетрахлорбутана (VI) и щелочному расщеплению их иодметилатов.

Синтез аминов осуществлялся, исходя из 1-диметиламинобутина-2, согласно схеме (стр. 158).

Хлорирование водных растворов солянокислых солей указанных непредельных аминов протекает совершенно гладко и приводит к образованию продуктов присоединения хлора по месту кратных связей ([3]). Благодаря резкой разнице в скоростях присоединения первой и второй пары атомов хлора к 1-диметиламинобутину-3 можно при неполном хлорировании получить высокий выход амина (III). Продукт полного хлорирования 1-диметиламинобутину-3 можно получить также с высоким выходом, однако при перегонке он сильно осмоляется, поэтому сырой продукт непосредственно переводился в иодметилат, который и очищался перекристаллизацией. Результаты хлорирования приведены в табл. 1 (№№ 1—6).

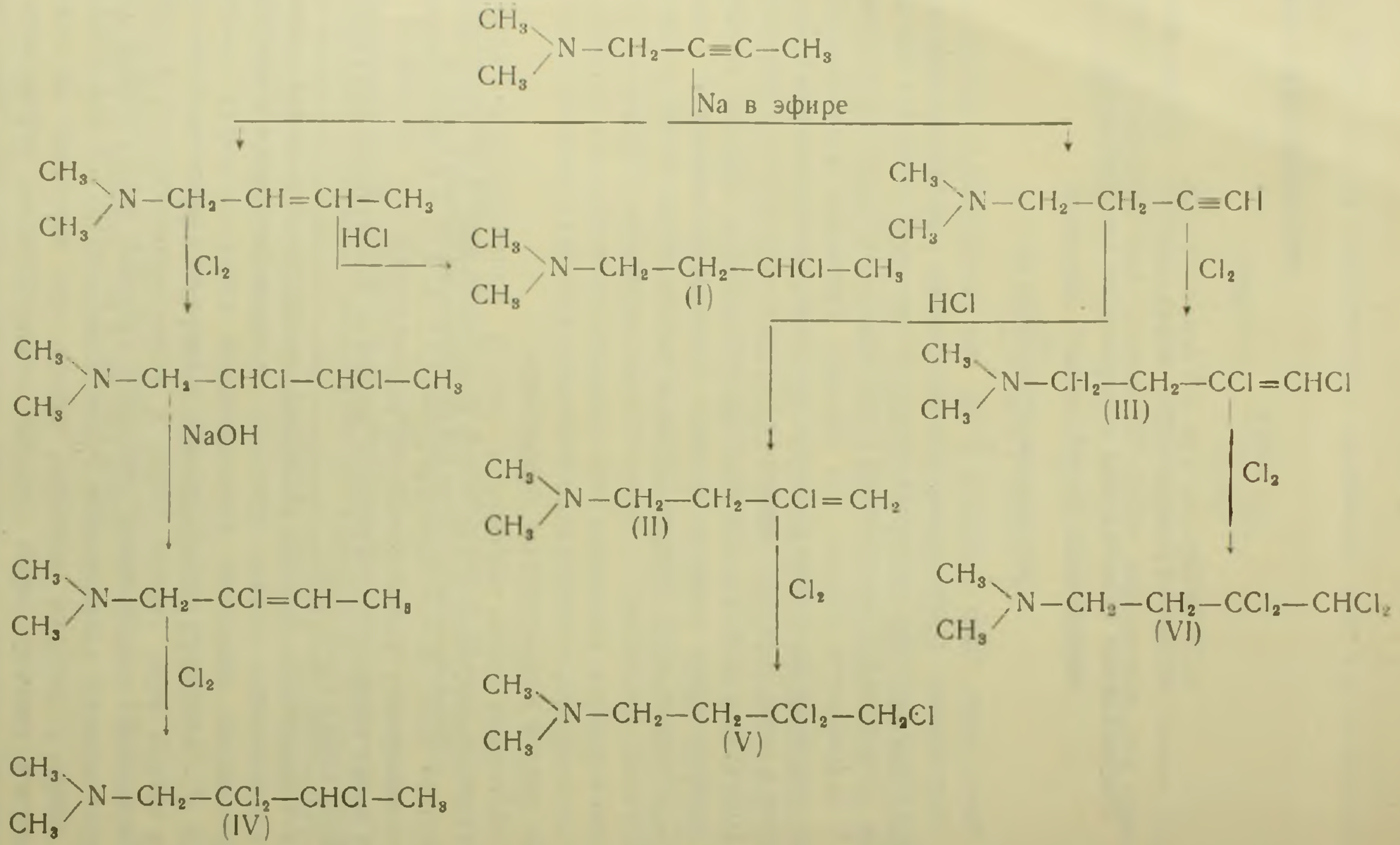

Na в эфире
HCl
Cl2
NaOH
HCl
(I)
(II)
(III)
(IV)
(V)
(VI)

Таблица 1

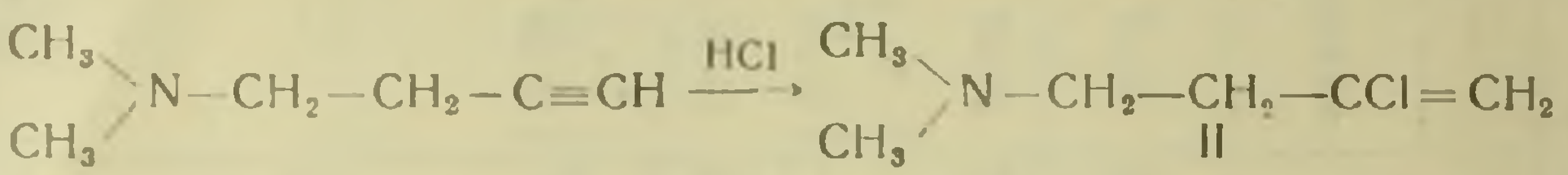
Результаты хлорирования (1—6) и гидрохлорирования (7—9)

№№ п/п	Исходное соединение	Полученный продукт	Выход в %	Т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Cl в % найдено	Cl в % вычисл.	Темп. пл. произв. в °С: иодметилат	пикрат	хлоргидр.	Примечание
1	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CCl=CHCl$ (III)	80	60—65 (10 *мм*)	1,0891	1,4688	42,17	42,26	214	145	187	
2	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CCl_2-CHCl_2$ (VI)	42	90 (19 *мм*)	1,3106	1,4977	59,42	59,41	212	166	203	При перегонке амин сильно осмоляется
3	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CCl_2-CHCl_2 + CH_3J$ (VI$_a$)	90	—	—	—	% J' в иодметилате 33,58	33,33	212	—	—	Выделен в виде иодметилата
4	$(CH_3)_2N-CH_2-CCl=CH-CH_3$	$(CH_3)_2N-CH_2-CCl_2-CHCl-CH_3$ (IV)	62	73—74 (10 *мм*)	1,1986	1,4768	51,94	52,07	227	—	—	
5	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CCl=CH_2$	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CCl_2-CH_2Cl$ (V)	61	86—90 (11 *мм*)	1,211	1,4805	% J' в иодметилате 37,08	36,65	212	—	—	
6	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CCl=CH_2$	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CCl_2-CH_2Cl \cdot HCl$	90—95	—	—	—	—	—	—	—	—	Выделен в виде хлористоводородной соли
7	$(CH_3)_2N-CH_2-CH=CH-CH_3$	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CHCl-CH_3$ (I)	95	38—39 (10 *мм*)	0,9038	1,4315	—	—	—	—	168	([6])
8	$(CH_3)_2N-CH_2-C\equiv C-CH_3$	$(CH_3)_2N-CH_2-CH=CCl-CH_3$	78	134—138 680 *мм*	—	—	—	—	—	120	143	([7])
9	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CCl=CH_2$	81	135—138 680 *мм*	0,9279	1,4440	% J' в иодметилате 46,16	46,09	198	—	—	

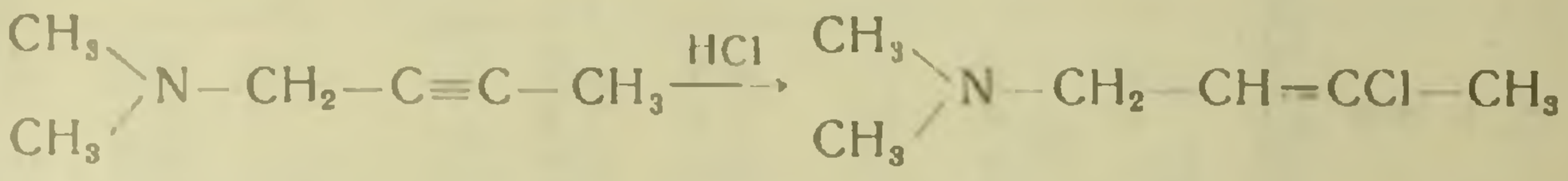
Гидрохлорирование осуществлялось пропусканием тока сухого хлористого водорода через расплавленную солянокислую соль амина.

Как и следовало ожидать ([4]), гидрохлорирование 1-диметиламинобутена-2 приводит к образованию 1-диметиламино-3-хлорбутана (I).

Мы не нашли литературных указаний относительно порядка присоединения хлористого водорода к диалкиламиноацетиленам. Однако данные по гидратации однозамещенных ([5]) и двузамещенных ([6]) диалкиламиноацетиленов давали нам основание предполагать, что гидрохлорирование 1-диметиламинобутина-3, в котором тройная связь концевая, будет протекать в согласии с правилом Марковникова и приведет к образованию 1-диметиламино-3-хлорбутена-3 (II).

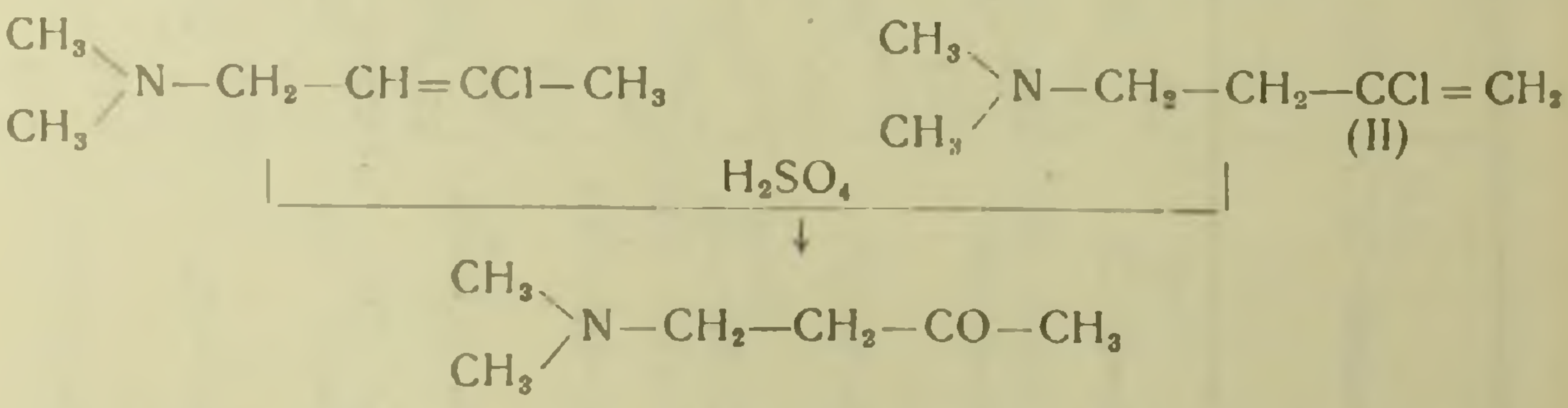


В случае же 1-диметиламинобутина-2 решающим окажется направляющее влияние аммониевой группы и гидрохлорирование приведет к 1-диметиламино-3-хлорбутену-2.



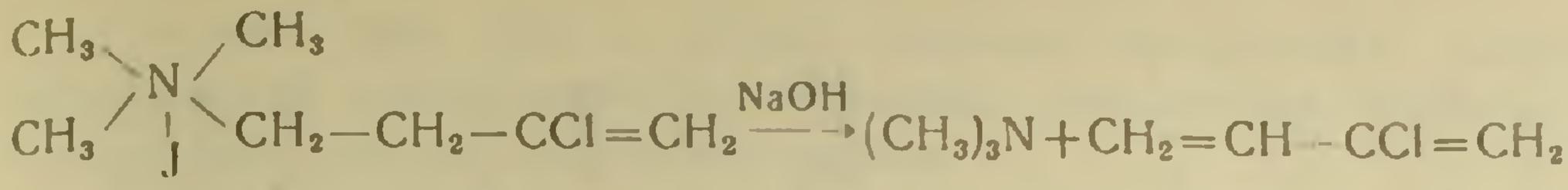
Результаты гидрохлорирования показали, что действительно порядок присоединения хлористого водорода находится в согласии с литературными данными относительно порядка присоединения элементов воды при гидратации диалкиламиноацетиленов. Так, продукт гидрохлорирования 1-диметиламинобутина-2 дал пикрат (т. пл. 120°), который в смеси с пикратом 1-диметиламино-3-хлорбутена-2 не давал депрессии температуры плавления.

Продукт, полученный в результате гидрохлорирования 1-диметиламинобутина-3—амин (II), в литературе не описан. Его строение было доказано сернокислотным гидролизом, приведшим к диметиламинобутанону, идентичному с 1-диметиламинобутаноном-3, полученным в результате сернокислотного гидролиза 1-диметиламино-3-хлорбутена-2 ([7]).



Смешанная проба их пикратов, плавящихся при 108°, не дала депрессии температуры плавления.

Строение амина (II) подтверждается также и реакцией щелочного расщепления его иодметилата, в результате которой образуются триметиламин и хлоропрен:



Результаты гидрохлорирования приведены в таблице 1 (№№ 7—9). В условиях, при которых проводили гидрохлорирование, присоединения второй молекулы хлористого водорода не наблюдалось.

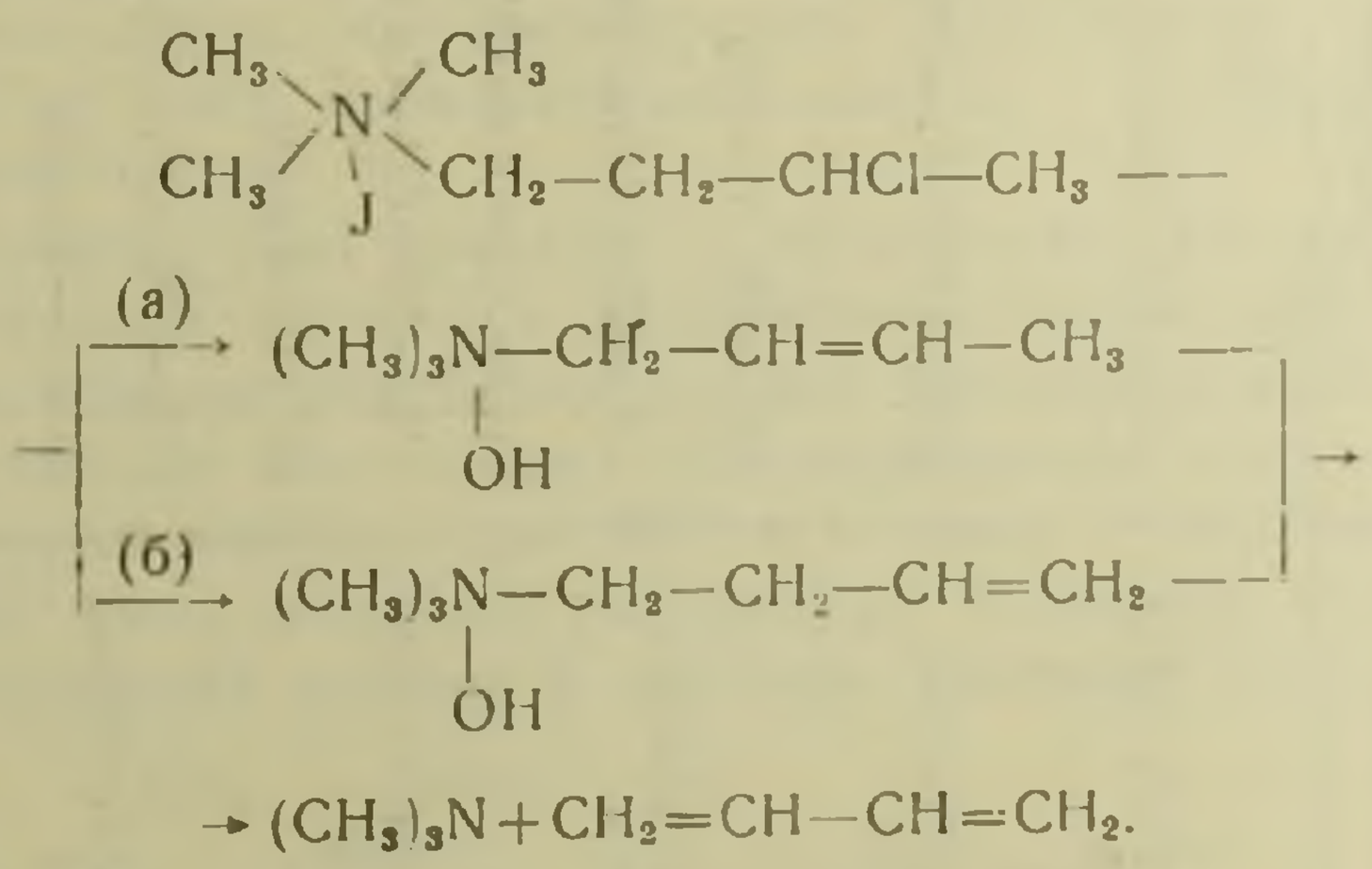
Расщепление иодметилатов полученных нами галоидалкиламинов проводилось следующим образом: к нагреваемой на водяной бане четвертичной аммониевой соли при перемешивании постепенно прибавлялась водная щелочь 20—25% концентрации. Низкокипящие продукты реакции по мере образования удалялись из реакционной смеси. Триметиламин улавливался титрованным раствором кислоты, летучие безазотистые продукты реакции собирались либо в газометре, либо в охлаждаемом приемнике. Кротоновая кислота извлекалась из подкисленной реакционной смеси экстрагированием эфиром. Полученные кристаллы плавились при 70° и в смеси с кротоновой кислотой не давали депрессии температуры плавления. Хорошо растворимый в воде изомер отгонялся из подкисленного слоя водяным паром. Количество его определялось титрованием. Кислота идентифицировалась анализом серебряной соли (данные табл. 2).

При расщеплении иодметилата амина (I) потребовалась несколько более высокая температура (115—120°).

Результаты расщепления приведены в табл. 2.

Судя по выделенным продуктам расщепления, взаимодействие солей (Ia), (IIa) и (IVa) с водной щелочью протекает однозначно, в остальных случаях оно приводит к образованию двух, даже трех безазотистых продуктов.

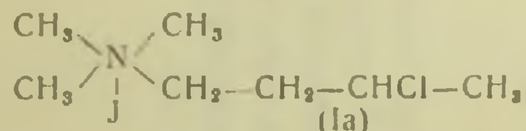
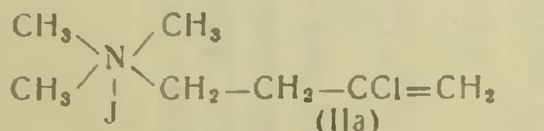
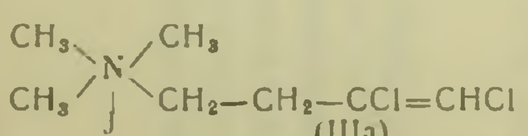
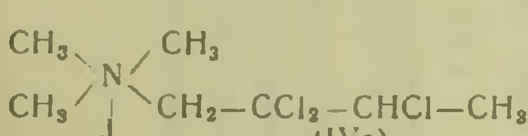
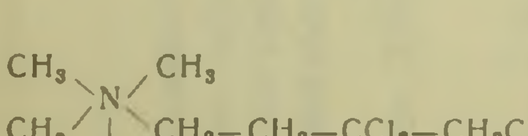
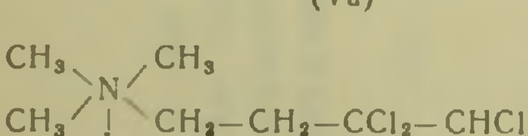
Реакция дегидрохлорирования, предшествующая расщеплению соли (Ia), может протекать в двух направлениях:



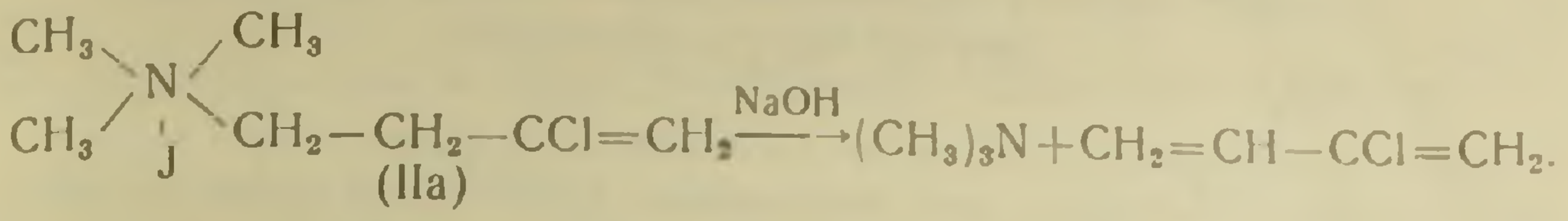
Ввиду подвижности βH в четвертичных аммониевых соединениях, надо полагать, что образование бутадиена происходит через промежуточную стадию образования гидроокиси триметилбутен-2-иламмония, т. е. что дегидрохлорирование протекает по (а).

Таблица 2

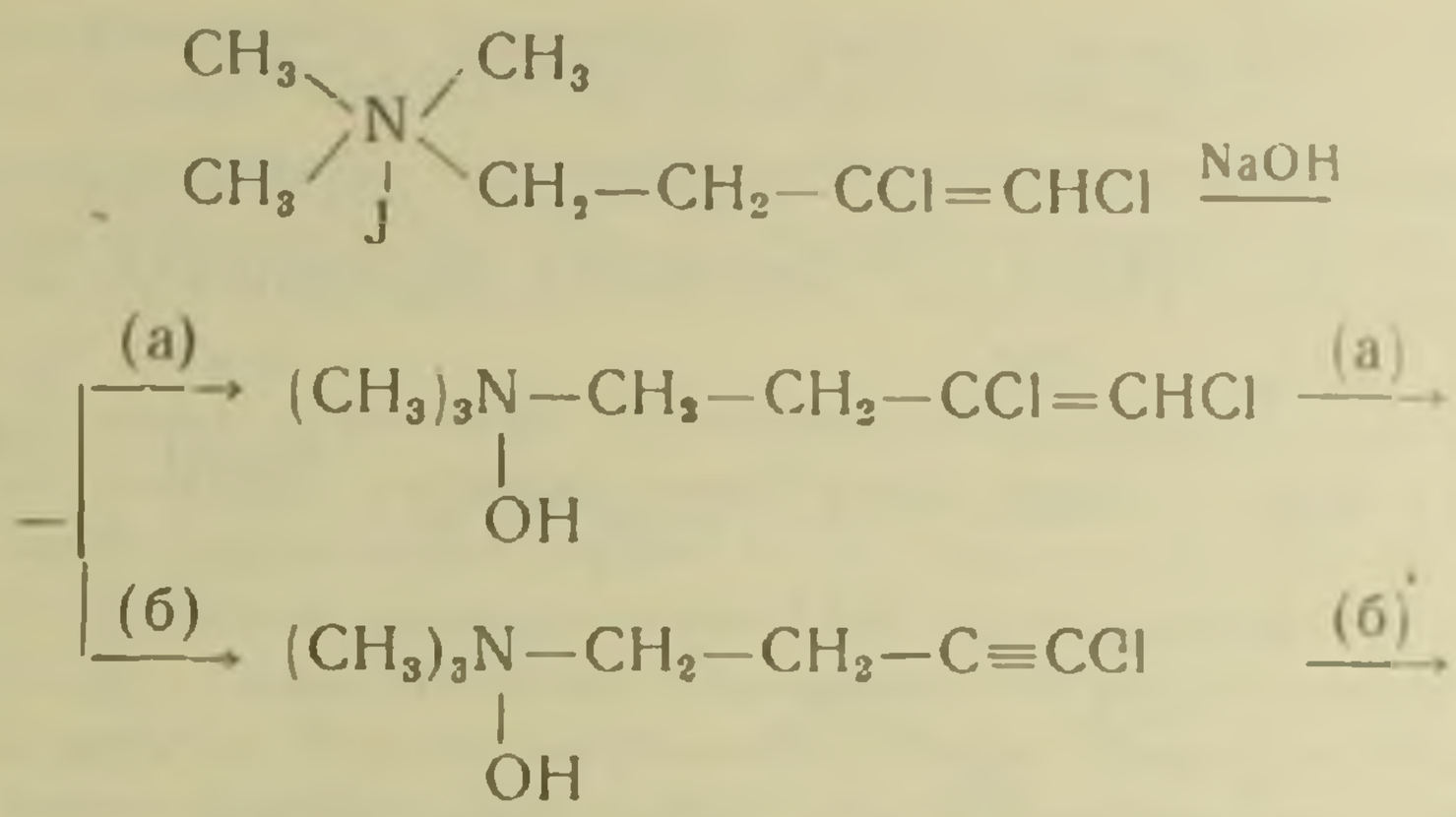
Результаты щелочного расщепления иодметилатов

Исходное соединение	Безазотистые продукты расщепления	Выход в %	Т. к. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Cl в %		Примечание
						найдено	вычисл.	
 (Ia)	$CH_2=CH-CH=CH_2$	95	—	—	—	—	—	т. пл. тетрабромида 118°
 (IIa)	$CH_2=CH-CCl=CH_2$	90	56—58 680 *мм*	0,9535	1,4593	39,51	40,1	
 (IIIa)	$CH_2=CH-C\equiv CCl$	46	52—53 680 *мм*	1,0022	1,4656	39,0	41,04	(9) с раствором Иллосвая дает желтый осадок (10)
	$CH_2=CH-CCl=CHCl$	41,6	101—102 680 *мм*	1,1803	1,5009	57,22	57,72	(11)
 (IVa)	$CH_2=CCl-CCl=CH_2$	54,2	90—93 680 *мм*	1,1870	1,4899	57,01	57,72	(12) исключительно легко полимеризуется
	$CH_3-CH=CH-C(=O)OH$	31,3	т. пл. 70	—	—	% Ag в соли 55,74	55,62	Образуется также и жидкий изомер
	$HC\equiv C-C\equiv CH$	небольшой	—	—	—	—	—	т. пл. гексабромида 181° (14)
 (Va)	$CH_2=CH-CCl=CHCl$	69,1	105—106 680 *мм*					
	$HC\equiv C-C\equiv CH$	небольшой	—	—	—	—	—	т. пл. гексабромида 181°
 (VIa)	$CH_2=CH-CCl=CH_2$	70	45 15 *мм*	1,4546	1,5402	67,72	67,61	Выделено также небольшое количество полимерного вещества, содерж. 32,46% Cl

Реакция соли (IIa) с водной щелочью представляет обычное Гофмановское расщепление четвертичных аммониевых оснований с образованием непредельного соединения



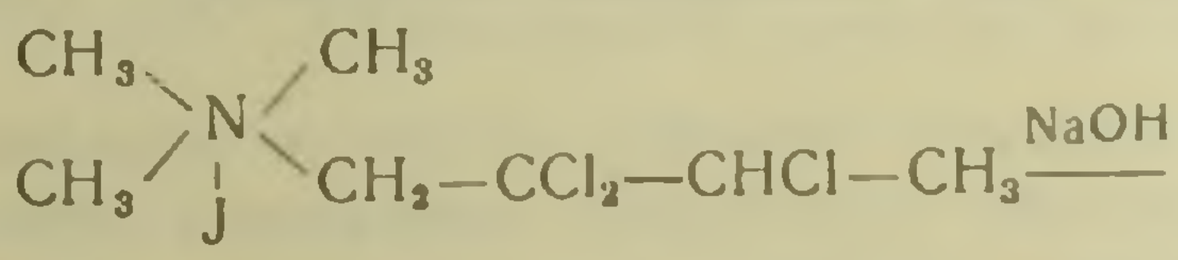
Взаимодействие соли (IIIa) с водной щелочью

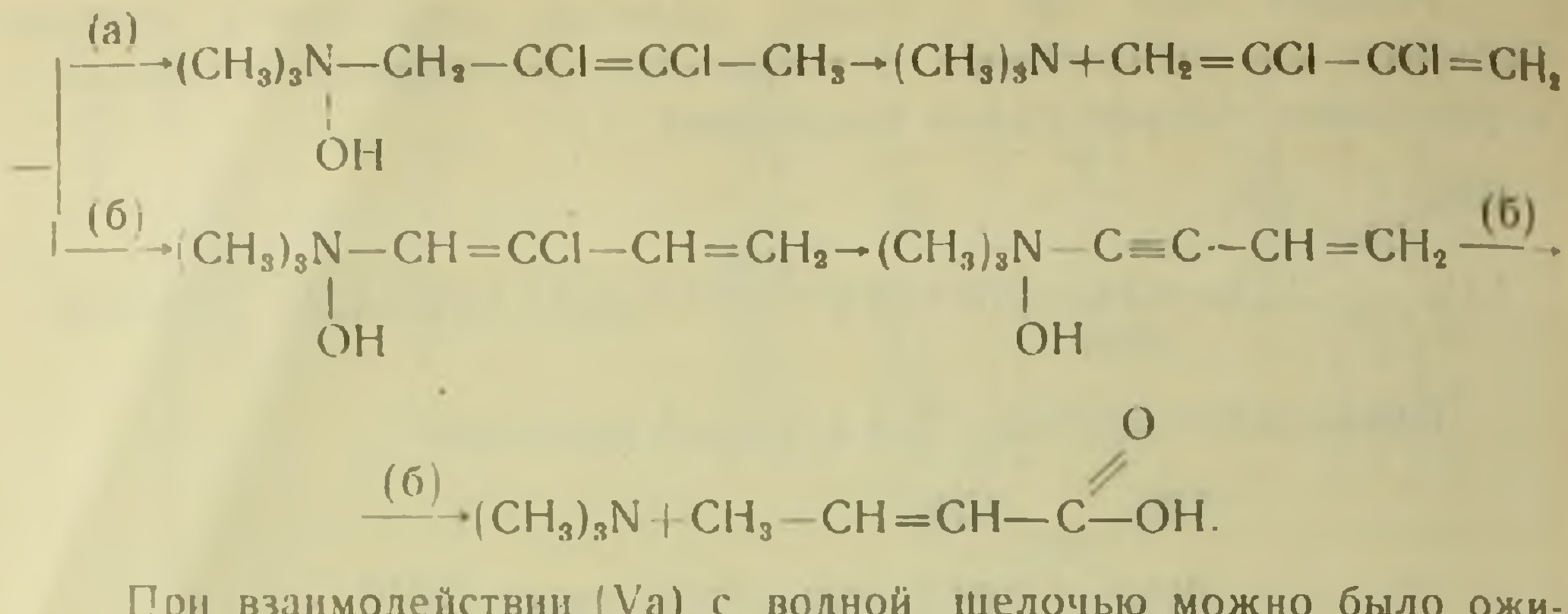


напоминает реакцию расщепления 3-хлорбутен-2-ильный радикал содержащих аммониевых солей, приводящую к образованию как продукта просто расщепления (хлоропрен), так и дегидрохлорирования—расщепления (винилацетилен) ([1]).

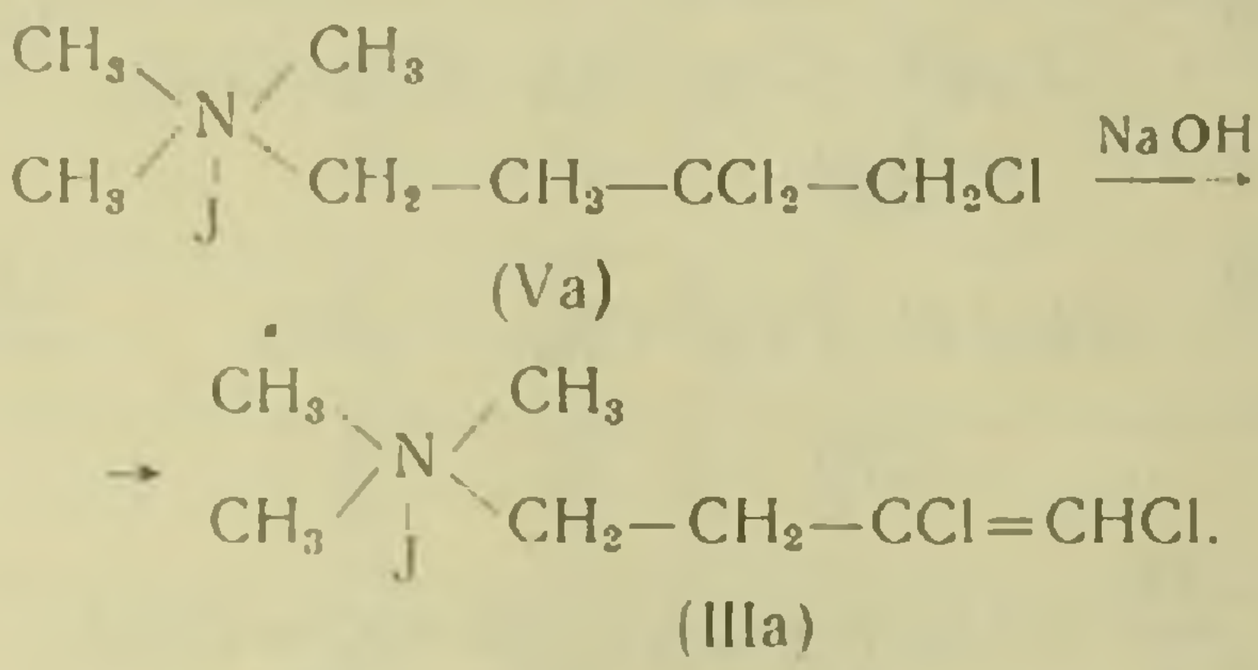
Продукты расщепления соли (IIIa): 1,2-дихлорбутадиен-1,3 и винилацетиленилхлорид идентифицированы физическими константами и анализом на хлор. Винилацетиленилхлорид с раствором Иллосвая давал желтый осадок ([10]).

Расщепление (IVa) приводит к образованию 2,3-дихлорбутадиена-1,3, кротоновой кислоты и диацетилена. Первые два соединения являются основными продуктами реакции. Диацетилен же был получен лишь в ничтожных количествах. Идентифицирован был через гексабромид, который плавился при 181° и в смеси с гексабромидом диацетилена не давал депрессии температуры плавления. Судя по продуктам расщепления реакция в основном протекает согласно схеме:





При взаимодействии (Va) с водной щелочью можно было ожидать результатов, сходных с результатами расщепления (IIIa)



Однако в результате расщепления единственным основным продуктом оказался 1,2-дихлорбутадиен-1,3.

Отсутствие винилацетиленилхлорида в продуктах реакции (Va) указывает на то, что образование 1,2-дихлорбутадиена-1,3 протекает не через промежуточную стадию образования (IIIa).

Не исключена возможность, что в данном случае реакция дегидрохлорирования не предшествует расщеплению, а происходит одновременно или следует за ним.

При расщеплении соли (VIa) наряду с 1, 1,2-трихлорбутадиеном-1,3 образуется также продукт более глубокого дегидрохлорирования, природа которого нами еще не установлена.

Выводы. Показано, что гидрохлорирование однозамещенного диалкиламиноацетилена происходит в согласии с правилом Марковникова.

Гидрохлорирование двузамещенного диалкиламиноацетилена под влиянием аммониевой группы приводит к соединению с хлором у более отдаленного от азота углеродного атома.

Синтезирован ряд галоидалкил содержащих аминов, описываемых впервые.

На новых примерах показана общность реакции дегидрохлорирования—расщепления галоидалкил содержащих четвертичных аммониевых солей водной щелочью.

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ
Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հալոիդալկիլ պարունակող չորրորդային ամոնիումի աղերի ճեղքումը ջրային հիմքով

Նախորդ հոդվածներում ցույց էինք տվել, որ հալոիդալկիլ պարունակող չորրորդային ամոնիումի աղերը ջրային հիմքի ազդեցության տակ հեշտությամբ ենթարկվում են դեհիդրոհալոգենացման-ճեղքման ռեակցիայի՝ առաջացնելով զուգորդված կրկնակի կապեր ունեցող չհագեցած միացություններ:

Իր պարզության և հեշտ իրագործման շնորհիվ այս ռեակցիան տեսական հետաքրքրության հետ միասին ունի նաև մեծ գործնական հետաքրքրություն:

Ներկա հոդվածը նվիրված է 1-դիմեթիլամինո-3-քլորբուտանի (I), -3-քլորբուտեն--3-ի (II), -3,4-դիքլորբուտեն-3-ի (III), -2, 2,3-տրիքլորբուտանի (IV),-3, 3,4-տրիքլորբուտանի (V), -3,3,4,4-տետրաքլորբուտանի (VI) ատացմանը և նրանց յոդմեթիլատների ճեղքմանը ջրային հիմքով:

Ամիններն ատացումը կատարվել է դիմեթիլամինոբուտին-2-ից, համաձայն բերված սխեմայի: Նշված չհագեցած ամինների ազոթթվային աղերի քլորացումը ընթանում է միանգամայն հարթ: Արդյունքները բերված են № 1 աղյուսակում, (1—6): Հիդրոքլորացումը կատարվել է հալված քլորաջրածնական աղի միջով քլորաջրածին անցկացնելով: Ամինոացետիլենային միացությունների հիդրոքլորացման մասին տվյալներ գրականության մեջ մենք չգտանք: Սակայն, ամինոացետիլենային միացությունների հիդրատային վերարերվող տվյալները հիմք տվեցին մեզ ենթադրելու, որ 1-դիմեթիլամինոբուտին-3-ի հիդրոքլորացումը կկատարվի Մարկովնիկովի օրենքի համաձայն, իսկ 1-դիմեթիլամինոբուտին-2-ի դեպքում կստացվի 1-դիմեթիլամինո-3- քլորբուտեն-2: Փորձերը լիովին հաստատեցին ենթադրությունները: Հիդրոքլորացման արգյունքները բերված են 1 աղյուսակում (7—9):

Յոդմեթիլատների ճեղքումը կատարվել է ջրային բաղնիքի վրա տաքացվող չորրորդային ազին ջրային հիմք ավելացնելով: Միայն (Ia) ազի ճեղքման համար պահանջվեց ավելի ուժեղ (115—120°) տաքացում: Ճեղքման արդյունքները բերված են № 2 աղյուսակում: Ինչպես երևում է աղյուսակից (Ia) և (IIa) աղերի ճեղքման ժամանակ ստացվում է ազոտ չպարունակող միայն մեկ պրոդուկտ, մնացած աղերի ճեղքումից ստացվում են ազոտ չպարունակող երկու կամ երեք պրոդուկտներ:

(Ia) ազի դեհիդրոքլորացման-ճեղքման ռեակցիան կարող է բնթանալ երկու ուղղությամբ: Հաշվի առնելով չորրորդային ամոնիումի միացություններում β-ջրածնի շարժունակությունը կարելի է ենթադրել, որ բուտադիենի ատացումը կատարվում է տրիմեթիլ-բուտեն-2-իլ-ամոնիումի հիդրօքսիդի միջոցով:

Յոդմեթիլատ (IIa)-ի փոխազդեցությունը ջրային հիմքի հետ իրենից ներկայացնում է չորրորդային ամոնիումի հիմքերի սովորական ճեղքում ըստ Հոֆմանի: Ջրային հիմքի փոխազդեցությունից ստացվում են 1,2-դիքլորբուտադիեն-1,3 և վինիլացետիլենիլքլորիդ, այսինքն՝ կատարվում է դեհիդրոքլորացում-ճեղքում և ուղղակի ճեղքում առանց դեհիդրոքլորացման:

(Va)-ազի և ջրային հիմքի փոխազդեցությունից առաջացած միակ հիմնական պրոդուկտը 1,2-դիքլորբուտադիեն-1,3 է հանդիսանում: Ռեակցիոն պրոդուկտներում վինիլացետիլենիլքլորիդի բացակայությունը վկայում է այն մասին, որ ռեակցիայի ընթացքում (IIIa) ազի՝ որպես միջանկյալ պրոդուկտի առաջացում, տեղի չի ունենում:

(VIa) ազի ճեղքման հետևանքով 1,1,2-տրիքլորբուտադիեն-1,3-ի հետ մեկտեղ առաջացում է նաև ավելի խորը դեհիդրոքլորացման պրոդուկտ, որի կառուցվածքը չի պարզված:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян* и *И. Я. Зурабов*, ЖОХ, XXV, 1610 (1955). [2] *А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. А. Мнджоян*, ЖОХ, XXVII, 604 (1957); *А. Т. Бабаян, А. А. Григорян* и *А. Н. Григорян*, ЖОХ, XXVII; 1827 (1957). [3] *А. Т. Бабаян, И. Е. Мозгов, А. А. Григорян* и *М. Г. Кашкин*, ДАН АрмССР, т. XXVI, 2 (1958). [4] *Г. Мерлинг*, Ann. 264, 316 (1891). *М. С. Караш* и *Фуш*, J. org. chem., 9, 359 (1944). [5] *Д. Роз, В. С. Л. Уидон*, J. Chem. Soc., 782 (1949). [6] *А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян*, Изв. АН АрмССР, серия физ.-мат. и естеств. наук, III, 8, 689 (1950). *М. Кюлк*, Bull. Soc. chim. France, № 1 (1954). [7] *А. Т. Бабаян* и *А. Г. Терзян*, ДАН АрмССР, т. IX, 3, 105 (1948). [8] *К. Манних* и *Е. Марготт*, Ber. 68B, 273 (1935). [9] *Р. А. Джейкобсон, В. Г. Каротерс*, J. Am. chem. Soc., 55, 4667 (1933). [10] *А. Л. Клебанский, А. С. Волькенштейн* и *А. Р. Орлова*, ЖОХ, 5, 1255 (1935). [11] *А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский*, Изв. АН СССР, ОХН 2, 189 (1935). [12] *Г. Н. Берчет. В. Г. Каротерс*, J. Am. chem. Soc., 55, 2004 (1933).