

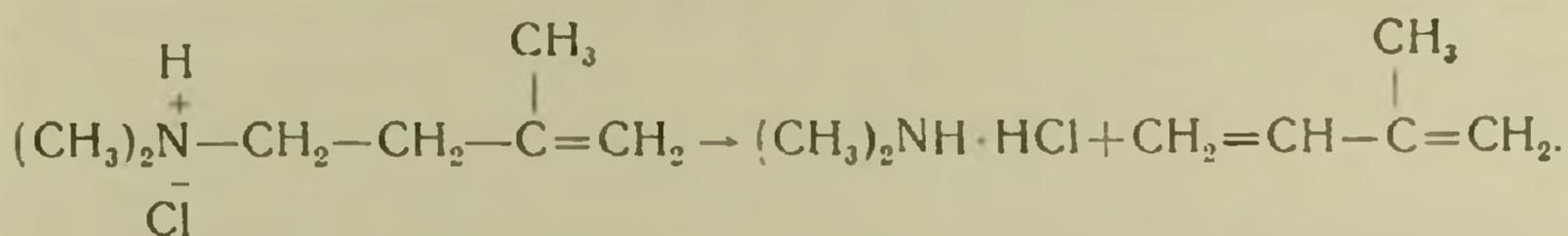
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

Термическое расщепление аммониевых солей, содержащих
 β , γ -непределельный радикал

(Представлено 22. IX 1959)

Гофмановское расщепление аммониевых солей, в отличие от оснований, редко сопровождается одновременным отрывом протона с образованием кратной связи. Исключение составляют те аммониевые соли, в которых отрыв протона облегчается наличием также и второй полярной группы, как это имеет место, например, в солях манниховских оснований. Примером активирующего влияния углерод—углеродной кратной связи на отрыв протона из β положения к азоту может служить термическое расщепление хлористоводородной соли 1-диметиламино-3 метилбутена-3 (¹), приводящее к образованию изопрена:

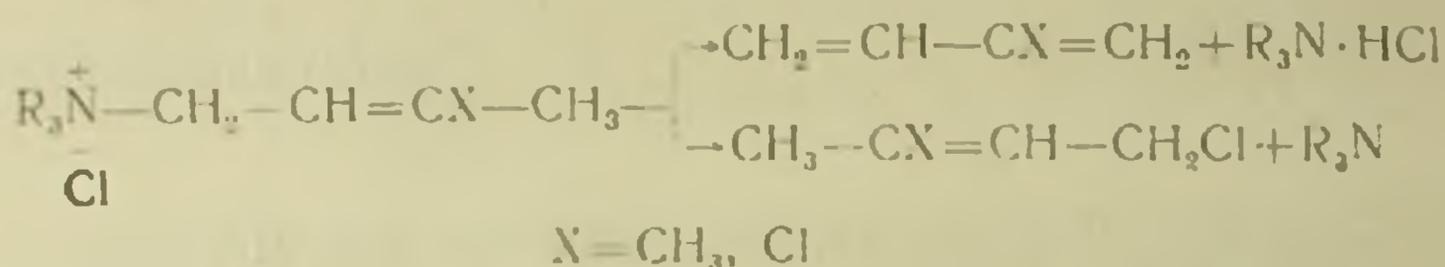


Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие β , γ -непределельный радикал, могут быть успешно использованы в реакциях алкилирования (²). Наряду с этим было установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие σ водородный атом в β , γ -непределельном радикале исключительно легко расщепляются водной щелочью с образованием соединений с сопряженными кратными связями (³).

Эти данные, свидетельствующие как о сравнительной легкости образования ионов карбония за счет β , γ -непределельных радикалов, так и об особенной подвижности σ водородного атома в β , γ -непределельном радикале, давали основание ожидать образования диенового соединения при термическом расщеплении аммониевых соединений, содержащих эти радикалы.

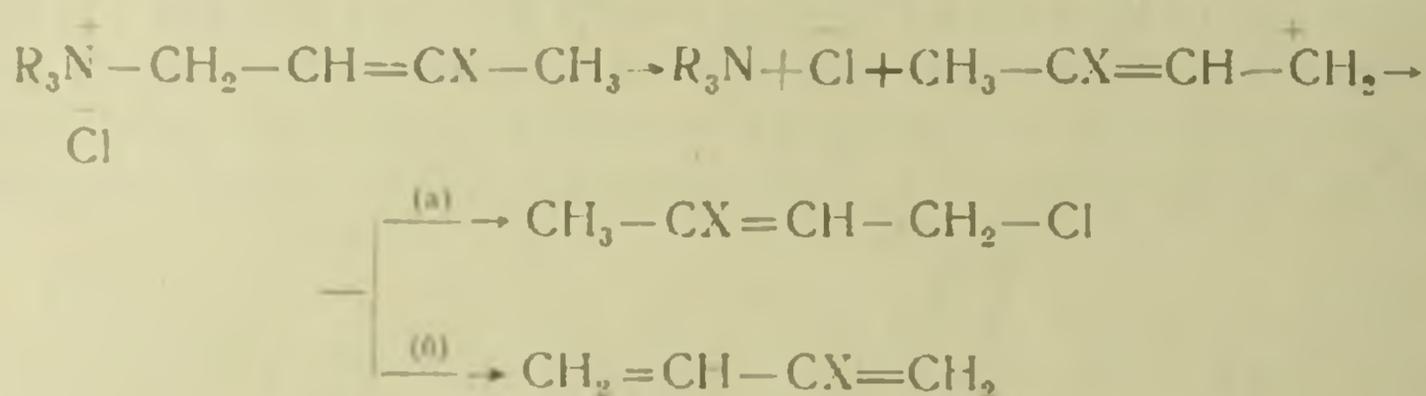
Для экспериментальной проверки был синтезирован ряд третичных и четвертичных аммониевых солей, содержащих один и более β , γ -

непределемый радикал, и подвергнут термическому расщеплению. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и 2, действительность вполне оправдала наши ожидания, особенно в случае 3-метилбутен-2-ил радикал содержащих солей, расщепление которых приводит к изопрену почти с количественным выходом. В основном реакция протекает согласно схеме:



В некоторых случаях картина осложняется параллельно протекающими реакциями переалкилирования (4). В опыте с хлористым триметил-(3-хлорбутен-2-ил)-аммонием среди безазотистых продуктов расщепления установлено наличие свыше 10% хлористого метила.

Первой стадией реакции термического расщепления изученных нами аммониевых солей, по-видимому, является внутрионный процесс отрыва иона карбония от аммониевого азота с последующей стабилизацией—либо присоединением аниона расщепляемой аммониевой соли (а), либо отщеплением протона (б) из соответствующего положения с образованием диена по схеме:



Если бы дальнейшая судьба карбоний иона зависела только от природы самого иона, тогда молярное соотношение количеств образующихся диена и галоидного алкила было бы постоянным для данного иона карбония. Однако, как это видно из полученных данных (особенно табл. 1), это соотношение резко меняется от соединения к соединению и находится, по-видимому, в зависимости от основности образующегося амина, т. е. от его протоно-акцепторных свойств.

Как видно из полученных данных, при переходе от третичной аммониевой соли к четвертичной температура расщепления понижается. Замена двух метильных групп двумя этильными заметно влияет на скорость реакции расщепления 3-хлорбутен-2-ильный радикал содержащей аммониевой соли (табл. 1, опыты 1 и 2), а на соотношении выходов безазотистых продуктов реакции—хлоропрена и 1,3-дихлорбутена-2—не сказывается. С накоплением 3-хлорбутен-2-ильных радикалов как в третичной аммониевой соли, так и особенно в четвертичной, выход хлоропрена падает и наоборот повышается выход 1,3-дихлорбутена-2. Наличие фенила понижает основность амина и резко сказывается на прочности связей с азотом в аммониевом комплексе.

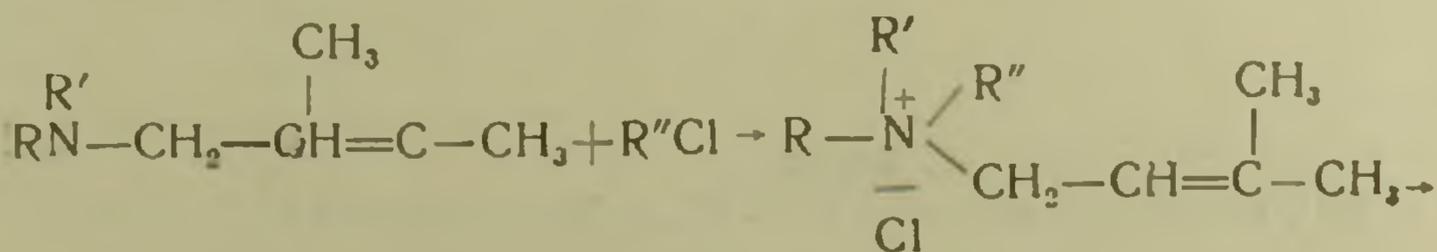
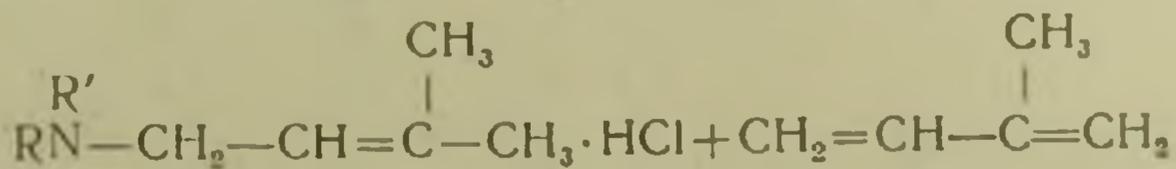
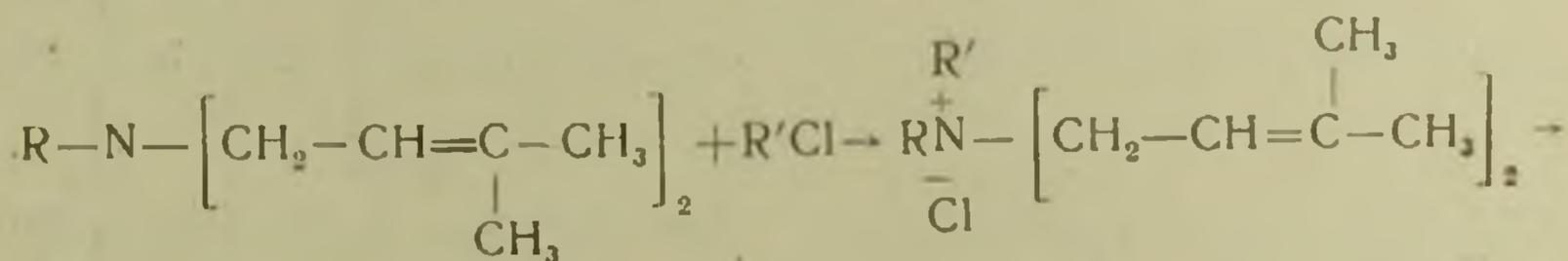
Это приводит к значительному понижению температуры расщепления аммониевых солей, содержащих фенил, и к понижению относительных выходов диена.

Как видно из таблицы, расщепление хлористого диметилфенил-(3-метилбутен-2-ил)-аммония легко и быстро протекает уже при температуре в 100—105°. Проведением этого опыта в условиях, обеспечивающих только отгонку изопрена из реакционной среды, нам удалось расщепить аммониевую соль целиком на изопрен. В реакционной колбе остается хлористоводородная соль диметиланилина. Аналогичные данные получались и при нагревании на кипящей водяной бане просто эквимолекулярной смеси диметиланилина и 1-хлор-3-метилбутена-2. При доступности 1-хлор-3-метилбутена-2 эту реакцию можно использовать в качестве препаративного метода получения чистого изопрена.

В своих исследованиях по получению изопрена из 1, 3-дихлоризо-пентана и хлоризоамелинов И. И. Остромысленский в качестве дегидро-хлорирующего агента испробовал большое число соединений в том числе и всевозможные амины (5). Наилучшие результаты были получены им с хинолином (6). Весьма вероятно, что во всех этих случаях реакция дегидрохлорирования протекает через промежуточную стадию образования аммониевой соли.

Из полученных данных ясно видно, что аммониевые соли, содержащие 3-метилбутен-2-ильный радикал, подвергаются термическому расщеплению при более низкой температуре и с большей скоростью, чем соответствующие соли с 3-хлорбутен-2-ильным радикалом. В соответствии с этим реакция расщепления аммониевых солей, содержащих одновременно как 3-хлор- так и 3-метилбутен-2-ильный радикалы, приводит к продуктам отщепления 3-метилбутен-2-ильного радикала — изопрену и диметил-(3-хлорбутен-2-ил) и метил-ди-(3-хлорбутен-2-ил)-аминам соответственно (табл. 2, опыты 10 и 11).

Исключительная легкость и предпочтительность отщепления 3-метилбутен-2-ильного радикала при термическом расщеплении аммониевых солей, содержащих названный радикал, может быть использована в препаративной химии в синтезе смешанных аминов:



Результаты термического расщепления аммониевых солей, содержащих 3-хлор-бутен-2-ильный радикал

Исходное соединение	Температура расщепления	Продолжительность нагревания в минутах	Общий выход безазотистых веществ в %	Соотношение в молярных %	
				хлорпрен	1,3-дихлорбутен-2
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	210—260	1,5 часа	30	73	27
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	230—260	1,5 .	44	74	26
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \diagup \text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl}^- \end{array}$	160—180	20 минут	43	—	100
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{N}^+-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3]_2 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	220—260	1,5 часа	69	66	34
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HN}^+-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3]_2 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	200—225	1,5 .	65	31	69
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	180—200	1,5 .	42*	67	33**
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	100	20 минут	80	—	100
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3]_2 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	190—205	1,5 часа	40	70	30
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{N}^+-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3]_2 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	160—200	1,5 .	50	—	100
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}^+-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3]_2 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	190—220	1 час	72	—	100

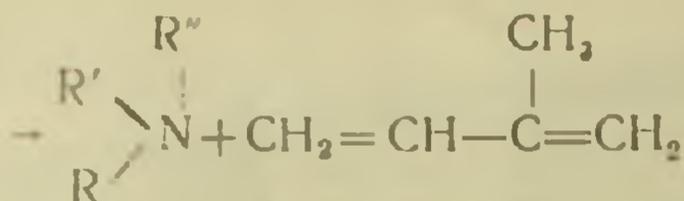
* Из них 12% хлористого метила

** 28% хлористого метила и лишь 5% 1,3-дихлорбутена-2.

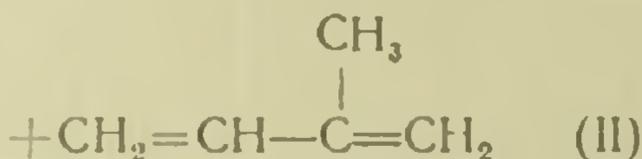
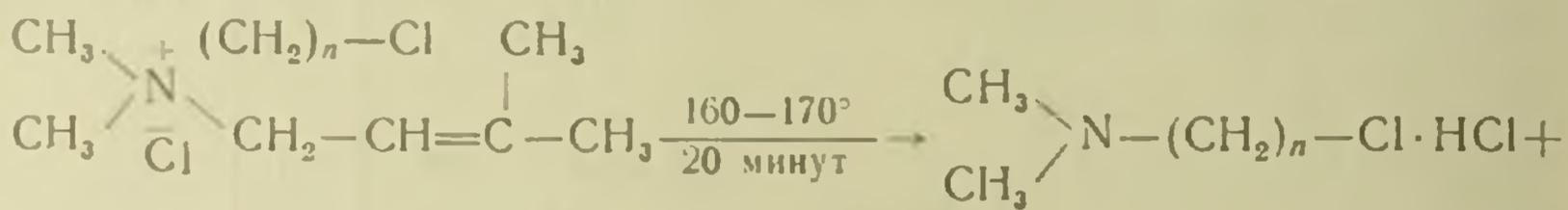
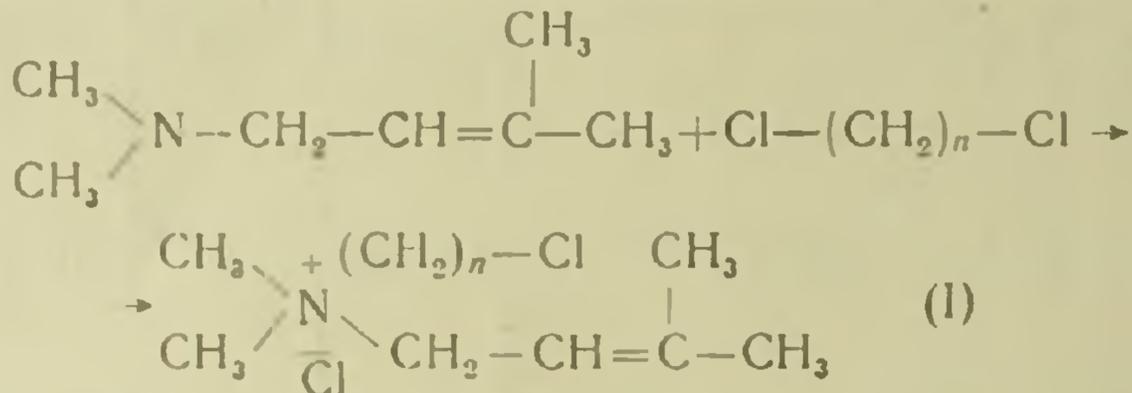
Таблица 2

Результаты термического расщепления аммониевых солей, содержащих 3-метил-бутен-2-ильный радикал.

Исходное соединение	Температура расщепления	Продолжительность нагревания в минутах	Общий выход безазотистых веществ	Соотношение в молярных %	
				изо-преп	1-хлор-3-метил-бутен-2.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	200—220°	40	48	98	2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \text{ и } \text{C}_6\text{H}_5 \text{ } \text{N}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	150—170	20	79	87	13
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{N}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \right]_2$	200—215	30	60	100	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	180—200	60	96	100	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	165—175	20	85	100	—
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	100—105	30	72	70	30
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3]_2 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	140—170	30	75	98	2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \text{ и } \text{C}_6\text{H}_5 \text{ } \text{N}^+-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3]_2 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	130—140	30	96	85	15
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \right]_2$	150—160	20	95	100	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	156—163	40	83	100	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{N}^+-[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3]_2 \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	150—160	30	86	100	—



Этот путь является удачным дополнением ранее разработанного нами способа получения смешанных аминов через щелочное расщепление (2), тем что дает возможность получать также и амины, содержащие галоид в радикале. Этим путем нами были получены с высокими выходами диметил-β-хлорэтил и диметил-γ-хлопропил-амины:



$n = 2$ и 3

Как первая, так и вторая стадия реакции протекают очень легко и с почти количественными выходами.

Выводы: Показано, что 3-хлор- и 3-метил-бутен-2-ильный радикал содержащие аммониевые соли сравнительно легко подвергаются термическому расщеплению с образованием хлоропрена и изопрена соответственно. Установлены некоторые закономерности в зависимости между строением исходной аммониевой соли, условиями реакции и результатами расщепления. Предложен препаративный метод получения чистого изопрена. Показано, что исключительная склонность 3-метил-бутен-2-ильного радикала к отщеплению может быть использована в синтезе смешанных аминов содержащих галоид в радикале.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ ԵՎ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

β, γ-Ջիազեցած ուադիկալ սլարուհակող ամոնիակային աղերի
քերտիկ ճեղճումը

Նախկինում ցույց է տրվել, որ β- γ-Ջիազեցած ուադիկալ սլարուհակող շորրորդային ամոնիակային աղերը հաջողությամբ կարող են օդտազործվել ալկիլման ռեսկցիաներում (2): Սրա հետ մեկտեղ ցույց էր տրված նաև, որ այն շորրորդային ամոնիակային աղե-

ըը, որոնց 3, 7-չհագեցած սաղիկալը 2 դիրքում պարունակում է ջրածնի ատոմ, ջրային հիմքի միջավայրում ճեղքվում են բացառիկ հեշտությամբ, առաջացնելով լծորդված կրկնակի կապիտով միացություններ (2):

Այդ տվյալները, որոնք վկայում են ինչպես 3, 7-չհագեցած սաղիկալի հաշվին կար-
բոնիում իոնի հեշտ առաջացման մասին այնպես էլ 3, 7-չհագեցած սաղիկալի 2 դիրքում
գտնվող ջրածնի ատոմի դյուրաշարժության մասին, հիմք էին տալիս հուսալու, որ այդ
սաղիկալները պարունակող ամոնիակային աղերի թերմիկ ճեղքումը կհանգեցնի դին-
ային միացությունների առաջացման:

Էքսպերիմենտալ ստուգման համար սինթեզվեցին և թերմիկ ճեղքման ենթարկվե-
ցին մեկ և ավելի 3, 7-չհագեցած սաղիկալ պարունակող երրորդային և չորրորդային
ամոնիակային աղեր: Ստացված արդյունքները բերված են 1 և 2-րդ աղյուսակներում և
ցույց են տալիս, որ մեր սպասումները լիովին արդարացի են հատկապես 3-մեթիլբու-
թեն-2-իլ սաղիկալ պարունակող աղերի նկատմամբ, որոնց ճեղքումից առաջացած իզո-
պրենի ելքը համարյա բանակակալ է:

Աղյուսակներում բերված տվյալներից երևում է, որ երրորդային աղերի ղեպի
չորրորդայիններն անցնելիս թերմիկ ճեղքման ջերմաստիճանն ընկնում է:

Ինչպես երրորդային, այնպես էլ հատկապես չորրորդային աղերում 3-բլորբութեն-2-
իլ սաղիկալի կուտակումը հանգեցնում է բլորբութենի ելքի իջեցմանը և ընդհակառակը՝
1, 3-դիբլորբութենի ելքի բարձրացմանը:

Ֆենիլ խմբի սոկայությունը իջեցնում է ամինի հիմնայնությունը և ազդում ամո-
նիակային կոմպլեքսում ազոտի հետ եղած կապերի կայունության վրա: Դա հանգեցնում
է ֆենիլ խումբը պարունակող ամոնիակային աղերի ճեղքման ջերմաստիճանի նշանակալից
անկման և դինային միացությունների ելքի համեմատական նվազման: Այսպես, սրինակ
դիմեթիլ-ֆենիլ-(3-մեթիլ-բութեն-2-իլ) ամոնիում բլորբութենի թերմիկ ճեղքումն ընթա-
նում է անհամեմատ ցածր (100—105°) ջերմաստիճանում և իզոպրենի ելքն իջնում է
մինչև 70 տոկոսի: Այդ նույն փորձը կատարելով այնպիսի պայմաններում, որոնք ապա-
հովում են միայն իզոպրենի հեռացումը սեակցիոն խառնուրդից, մեզ հաջողվեց այդ ամո-
նիակային աղը ամբողջությամբ ճեղքել ղեպի իզոպրեն: Նման արդյունք ստացվեց նաև դի-
մեթիլանիլինի ու 3-մեթիլբութեն-2-իլ բլորբութենի էկվիմոլեկուլյար խառնուրդի ուղղակի,
եռացող ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելուց:

3-Մեթիլբութեն-2-իլ բլորբութենի մատչելիության ղեպում այդ սեակցիան կարող է
մաքուր իզոպրենի ստացման պրեսարատիվ եղանակ հստակիսանալ:

3-Մեթիլ-բութեն-2-իլային սաղիկալի պոկման արտակարգ հեշտությունը կարող է
օգտագործվել խառը երրորդային ամինների ստացման համար: Այդ ճանապարհը հաջող
կերպով լրացնում է նախկինում մեր կողմից մշակված (1) եղանակն այն տեսակետից,
որ հնարավորություն է տալիս ստանալ նաև այնպիսի ամիններ, որոնք ալիլում պարու-
նակում են հալոգեն:

Այդ ճանապարհով մենք սինթեզեցինք դիմեթիլ 3-բլորբութենի և դիմեթիլ-3-բլոր-
պրոպիլ ամինները, որոնց ելքերը շատ բարձր էին:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

¹ Немецкий патент 261876; С. 1913, 11, 395; ² А. Т. Бабаян и Н. П. Гамбарян, „Изв. АН АрмССР“, 6, 563 (1950); А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян и Нина Гамба-
рян, ЖОХ 24, 1887 (1954), М. М. Инджикян, С. А. Сурманян и А. Т. Бабаян
Изв. АН АрмССР (серия химических наук) X, 3, 213 (1957); ³ А. Т. Бабаян, Н. Г.
Вартанян, И. Я. Зурабов, ЖОХ 25, 1610 (1955); А. Т. Бабаян А. А. Григорян и Г. Т.
Мартиросян, ЖОХ, 29, 386 (1959); ⁴ А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян и Нина Гам-
барян, ДАН АрмССР, XVII 40 (1953) ⁵ И. И. Остромысленский Ж. Р. Ф. X. О. 47,
1960 (1915). ⁶ И. И. Остромысленский Ж. Р. Ф. X. О., 47, 1964 (1915).