

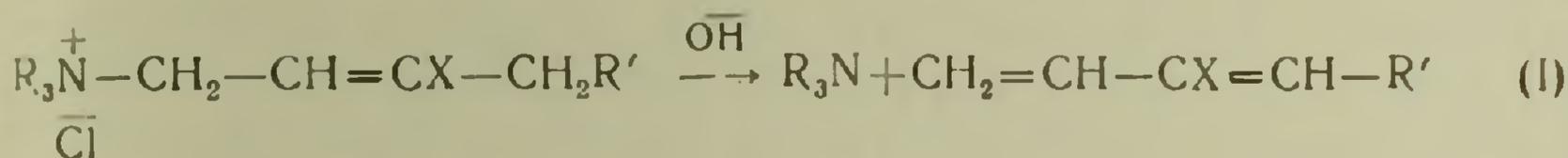
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

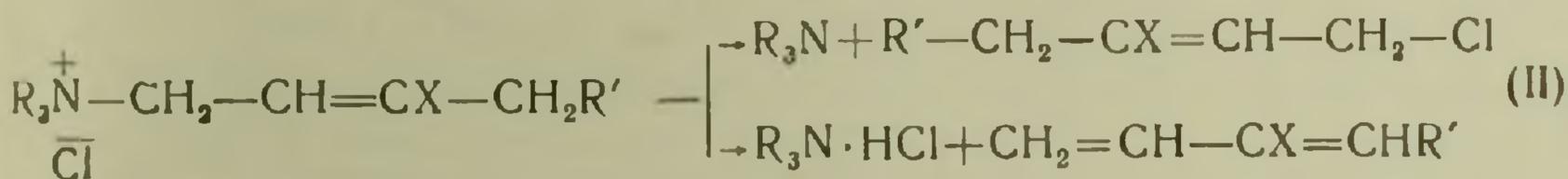
Расщепление аммониевых солей, содержащих
 неопредельные радикалы

(Представлено 5/1 1961)

Четвертичные соли аммония, содержащие водородный атом в δ положении β, γ -неопредельного радикала, при взаимодействии с водной щелочью легко расщепляются с образованием третичного амина и продукта отщепления неопредельного радикала в виде соединения с сопряженными кратными связями (¹):



Термическое расщепление таких солей протекает обычно неоднозначно (²), в результате чего в качестве нейтральных продуктов реакции получают диен и хлорид:



Молярное соотношение диена и хлорида находится в зависимости как от природы отщепляющегося неопредельного радикала, так и от природы остальных радикалов, входящих в состав аммониевого комплекса.

С целью изучения сравнительной легкости отщепления различных β, γ -неопредельных радикалов был синтезирован и подвергнут как щелочному, так и термическому расщеплению ряд четвертичных аммониевых солей, содержащих в молекуле одновременно два различных, способных к отщеплению радикала. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

В предыдущем сообщении (²) было показано, что аммониевые соли, содержащие 3-метилбутен-2-ильный радикал, подвергаются термическому расщеплению при более низкой температуре и с большей скоростью, чем соответствующие им соли с 3-хлорбутен-2-ильным радикалом. В соответствии с этим реакция термического расщепления

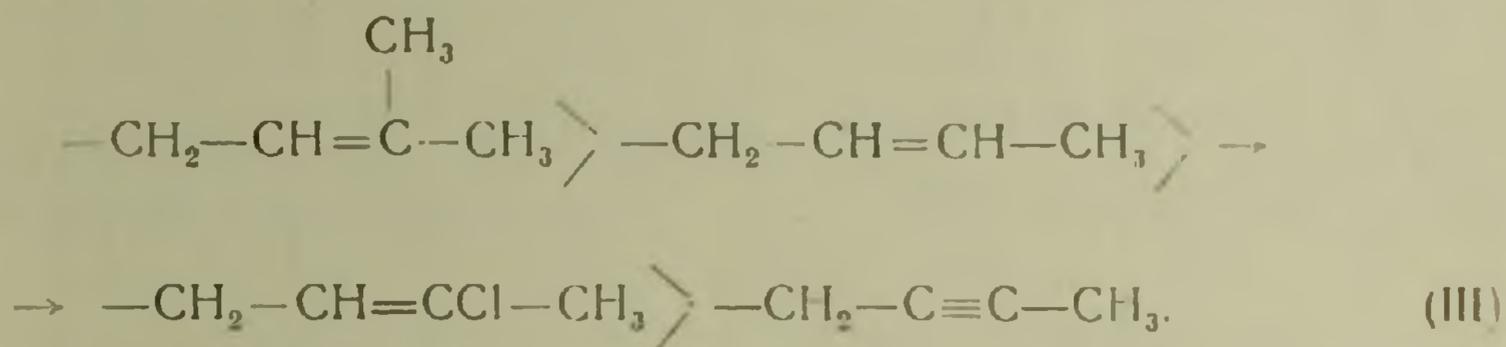
Таблица 1

Результаты расщепления аммониевых солей водной щелочью при 90—95°

Исходная соль аммония	Продукты расщепления		К-во обр ионного хлора в 2-атомах на 1 г-мол взятой соли
	А м и н (%)	Углеводород (%)	
I $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (.5)	Винилацетилен	0,8
II $(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (12) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3 (77)	Бутадиен (85) Изопрен (12.5)	—
III $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (77)	Винилацетилен	—
IV $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3 (80)	Винилацетилен	0,74
V $\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \end{cases}$ (84)	Винилацетилен	1,62
VI $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}_2 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3 (85)	Хлоропрен (70)	—
VII $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3 (80)	Винилацетилен	—

аммониевой соли IV, содержащей одновременно оба названных радикала, приводит, как это видно из таблицы 2, к образованию исключительно продуктов отщепления 3-метилбутен-2-ильного радикала—изопрена и 1-диметиламино-3-хлорбутена-2. Картина не изменяется и при увеличении количества 3-хлорбутен-2-ильного радикала в аммониевом комплексе. Так, в результате термического расщепления соли V в качестве нейтральных продуктов реакции образуются опять-таки лишь продукты отщепления 3-метилбутен-2-ильного радикала—изопрен и в небольшом количестве 1 хлор-3-метилбутен-2.

Согласно результатам термического расщепления (табл. 2), изучаемые нами β, γ -непредельные радикалы по легкости своего отщепления располагаются в следующей последовательности:

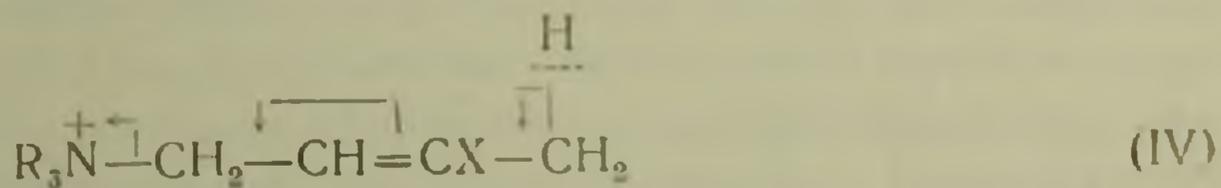


В аммониевом комплексе прочнее всех оказалась связь азота с бутин-2-ильным радикалом: среди продуктов реакции термического расщепления изучаемых нами аммониевых солей, содержащих бутин-2-ильный радикал, нам не удалось обнаружить и следов продуктов отщепления этого радикала—винилацетилен или 1-хлорбутин-2.

Диаметрально противоположная последовательность для радикалов получается по результатам воднощелочного расщепления тех же самых четвертичных солей аммония (табл. 1). Легче всего отщепляется бутин-2-ильный и труднее всего 3-метилбутен-2-ильный радикал.

Эти результаты свидетельствуют о том, что реакция термического расщепления изучаемых нами четвертичных солей аммония и реакция их воднощелочного расщепления протекают по разным механизмам.

Надо полагать, что в реакциях щелочного расщепления изучаемых нами аммониевых солей решающим является сравнительная легкость протонизации δ водородного атома β, γ -непредельного радикала:



Такая точка зрения приводит к выводу, что легкость отщепления этих радикалов, при прочих равных условиях, должна быть пропорциональна отрицательному индукционному эффекту заместителя X (Cl, H, CH₃). Что касается протонизации δ водородного атома в бутин-2-ильном и бутен-2-ильном радикалах, то в первом она должна протекать легче, так как по своему отрицательному индукционному эффекту ацетиленовая связь превосходит этиленовую.

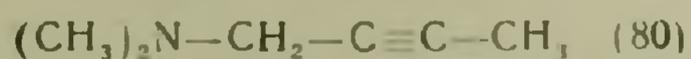
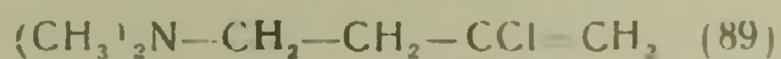
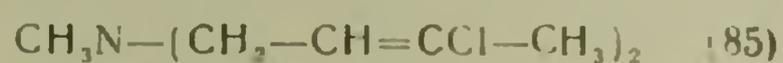
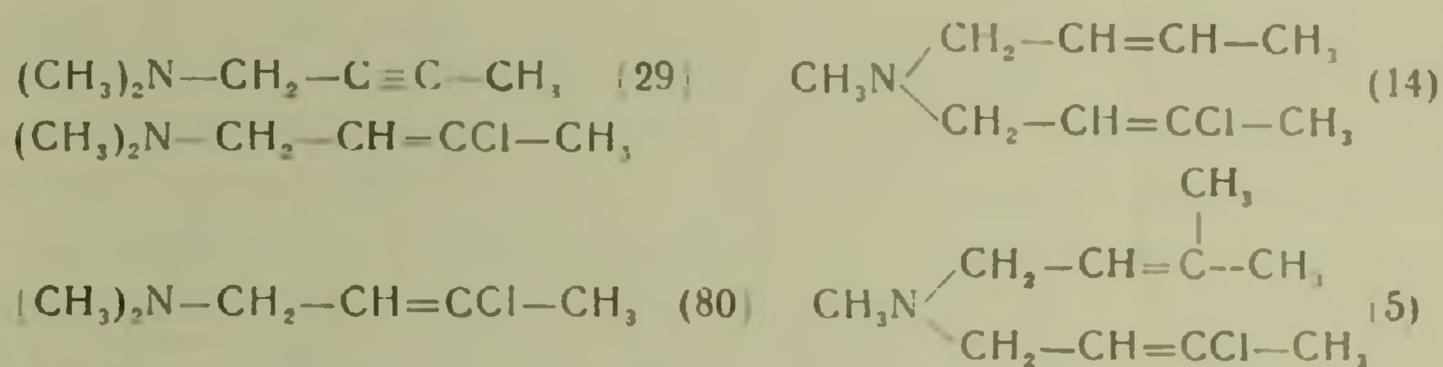
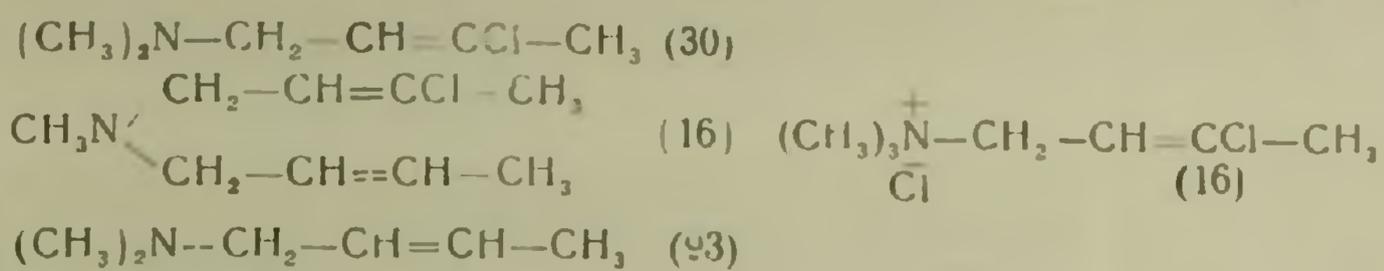
Исходная соль аммония	Темпера- тура расщеп- ления	Продолжит. реакции в ми- нутах	Безазотистые продукты расщепления		
			Общий выход в %	Соотношение в молярных %	
				Диен	Хлорид
I $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \end{array}$	200-205°	40	55	Бутадиен 71	1-хлорбу- тен-2 29
II $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	160-165	30	90	Изопрен 100	—
III $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	200-205	40	41	Бутадиен 75	1-хлорбу- тен-2 25
IV $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \end{array}$	156-163	40	85	Изопрен 100	—
V $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ (\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3)_2 \end{array}$	150-160	30	87	Изопрен 98.5	1-хлор-3- метилбу- тен-2 1.5
VI $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}_2 \end{array}$	155-160	20	93	Изопрен 100	—
VII $\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	120-140	40	85	Изопрен 100	—

В реакциях термического расщепления изучаемых нами солей аммония решающим фактором, по-видимому, является сравнительная легкость отщепления радикала в виде карбоний иона. Отсюда следует, что при термическом расщеплении должна наблюдаться обратная картина взаимосвязи между индукционным эффектом заместителя X в радикале и способностью этого радикала отщепляться, чем это имеет место при реакции воднощелочного расщепления.

Полученные нами экспериментальные данные, как это видно из табл. 1 и 2, вполне соответствуют этому.

Ранее было установлено, что при взаимодействии четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильный радикал, с водной щелочью наряду с обычной реакцией расщепления имеет место также и параллельно протекающая реакция дегидрохлорирования—

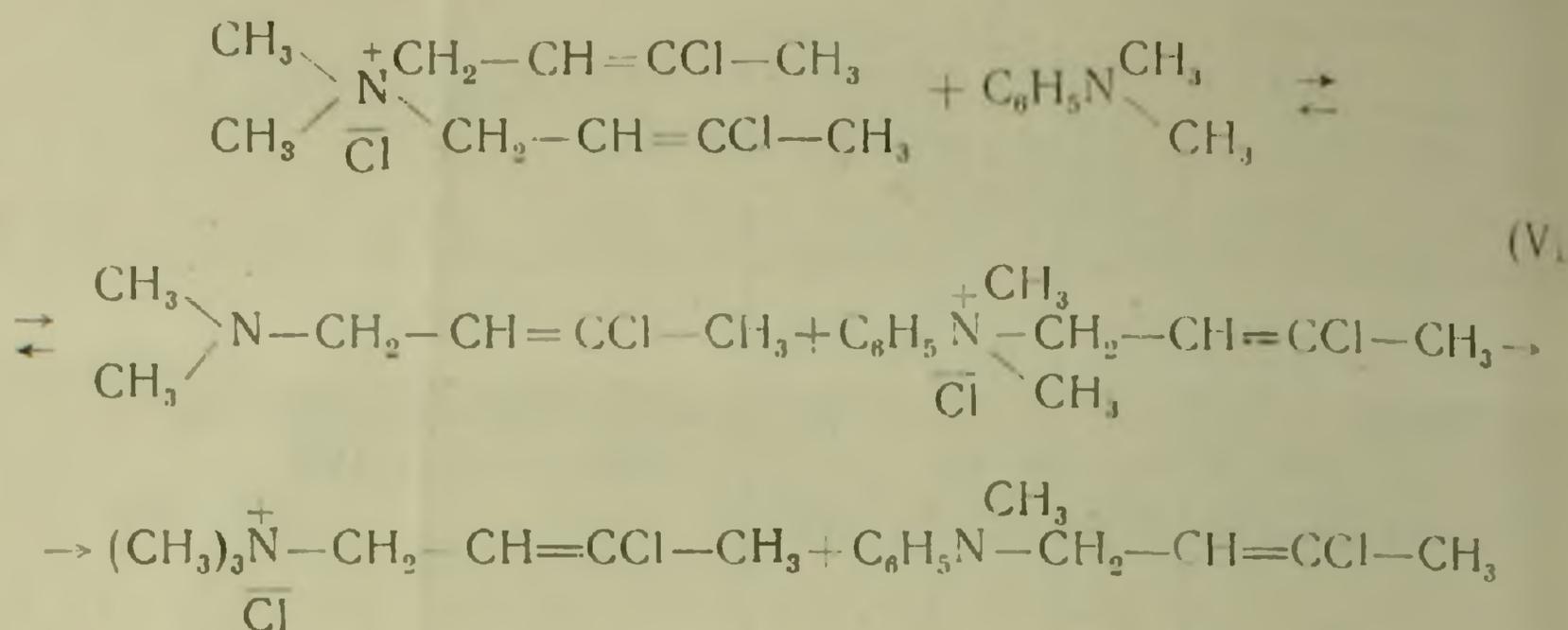
Азотсодержащие продукты реакции
(Выход в %)



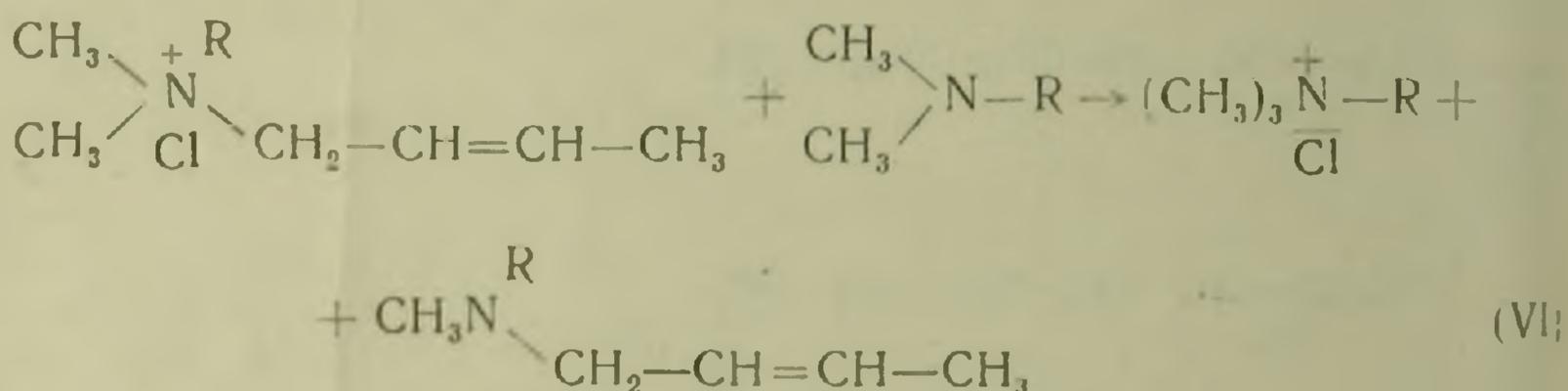
расщепления, в результате чего в качестве нейтральных продуктов реакции образуются хлоропрен и винилацетилен (1). В реакциях щелочного расщепления, описываемых в настоящей статье аммониевых солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильный радикал (табл. 1, соли I, IV, V), около 80% соли подвергается дегидрохлорированию, о чем ясно свидетельствуют как количество образовавшегося ионного хлора в 2-атомах на 1 г-мол взятой в реакцию соли, так и получение винилацетилена.

Известно, что при нагревании смеси четвертичной соли аммония и свободного третичного амина имеет место реакция переалкилирования. Так, например, в результате нагревания смеси хлористого диметил-ди-(3-хлорбутен-2-ил)-аммония и диметиланилина образуются хлористый триметил-(3-хлорбутен-2-ил)-аммоний и метил-(3-хлорбу-

тен-2-ил)-анилин (3). Реакция представляется протекающей согласно схеме:



В соответствии с этим, как это видно из табл. 2, при реакции термического расщепления солей I и III, приводящей к образованию в реакционной смеси некоторого количества также и свободного третичного амина, наряду с первичными продуктами реакции расщепления этих солей получают также и значительные количества продуктов вторичной реакции, а именно реакции между исходной четвертичной солью аммония и образовавшимся третичным амином:



Среди азотсодержащих продуктов реакции термического расщепления солей III и IV установлены также и продукты реакции гидрохлорирования: метил-(бутен-2-ил)-(3-хлорбутен-2-ил)-амин в первом случае и диметил-(3-хлорбутен-2-ил)-амин в первом и во втором случае. Эта побочная реакция приводит к образованию соответствующего количества свободного амина, а следовательно в свою очередь создает условия для реакции переалкилирования.

Выводы. Получены ряды относительной легкости отщепления некоторых β, γ -непредельных радикалов при термическом и при воднощелочном расщеплении четвертичных аммониевых солей, содержащих эти радикалы. Установлено, что в полученных рядах радикалы располагаются в диаметрально противоположной последовательности. Установлено, что, при воднощелочном расщеплении аммониевой соли, легкость отщепления β, γ -непредельного радикала растет с увеличением отрицательного индукционного эффекта заместителя X в γ -положении названного радикала. Это находится в согласии с представлением, что

в данной реакции решающим фактором является способность δ водородного атома к протонизации. Показано, что при термическом расщеплении изученных аммониевых солей наблюдается обратная картина взаимосвязи между индукционным эффектом заместителя X в радикале и способностью этого радикала отщепляться, чем это имеет место при воднощелочном расщеплении. Это говорит в пользу механизма термического расщепления через отщепления радикала в виде карбоний иона.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Թ. ԲԱԲՈՅԱՆ ԵՎ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Չհազեցած ազդիկալ պարունակող ամոնիակային աղերի ճեղքումը

Չհազեցած ազդիկալների պոկման համեմատական դյուրինության շարքի ի հայտ բերման նպատակով սինթեզված է եղել մի շարք չորրորդային ամոնիակային աղեր, որոնց մոլեկուլում միաժամանակ առկա են եղել պոկման ընդունակ երկու տարրեր չհազեցած ազդիկալներ և ենթարկված են եղել այդ աղերը ինչպես ջրահիմնային, այնպես էլ թերմիկ ճեղքման: Ստացված արդյունքները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Համաձայն թերմիկ ճեղքման սեպտիայի արդյունքների (աղյուսակ 2), ուսումնասիրված չհազեցած ազդիկալները ըստ պոկման դյուրինության դասավորվում են III սխեմայում բերած հաջորդականությամբ: Տրամադորեն հակառակ հաջորդականությամբ է ստացվում ըստ ջրահիմնային ճեղքման արդյունքների: Այս փաստը վկայում է այն մասին, որ թերմիկ և ջրահիմնային ճեղքման սեպտիաները ընթանում են տարբեր մեխանիզմներով:

Ջրահիմնային ճեղքման սեպտիայում, ամենայն հավանականությամբ, որոշոր հանդիսանում է β , γ -չհազեցած ազդիկալի δ -դիրքում գտնվող ջրածնական ատոմի պրոտոնացման համեմատական դյուրինությունը (սխեմա IV): Այստեղից, այլ պայմանների հավասարության դեպքում ազդիկալի պոկման դյուրինությունը պետք է համեմատական լինի α -տեղակալի թացասական ինդուկցիոն էֆեկտին: Ինչ վերաբերում է բութին-2-ի և բութեն-2-ի ազդիկալների δ -H պրոտոնիզացիային, ապա շնորհիվ ացետիլենային ածխածին ատոմի թացասական ինդուկցիոն էֆեկտի գերակշռման բութին-2-ի ազդիկալում պետք է δ -H ազդի հեշտ ենթարկվի պրոտոնացման, քան բութեն-2-ի ազդիկալում:

Մեր ուսումնասիրած աղերի թերմիկ ճեղքման ժամանակ, ըստ ամենայնի, որոշոր հանդիսանում է ազդիկալի որպես կարբոնիում իոնի պոկման համեմատական դյուրինությունը: Այստեղից հետևում է, որ այդ սեպտիայի ժամանակ պետք է տեղի ունենա հակառակ փոխադարձ կապ տեղակալի α -ի էֆեկտի ու ազդիկալի պոկման ընդունակության միջև քան այդ տեղի ունի ջրահիմնային ճեղքման սեպտիայի ժամանակ:

Այսպիսով ուսումնասիրվող ազդիկալները ըստ իրենց որպես կարբոնիում իոն պոկվելու ընդունակության պետք է ունենան վերին բերված հաջորդականությունը (III), իսկ ըստ δ -H պրոտոնացման ընդունակության պետք է ունենան հակառակ հաջորդականությունը:

Ինչպես երևում է 1 և 2 աղյուսակներից, ստացած փորձնական տվյալները միանգամայն համապատասխանում են այդ պահանջներին:

Նախկինում ցույց էր տրվել, որ ջրային հիմքի ազդեցության տակ 3-բյուրբութեն-2-ի ազդիկալ պարունակող ամոնիակային աղերը ենթարկվում են դեհիդրոքլորացման—ճեղքման սեպտիայի (1): Ինչպես երևում է 1 աղյուսակում բերած տվյալներից, ջրահիմնային ճեղքման սեպտիայի պայմաններում I, IV և V աղերի մոտ 80% ենթարկվել է նշված տիպի սեպտիայի:

Ինչպես հայտնի է չորրորդային ամոնիակային աղերի և երրորդային ամինների իսոնուրգր ստացանելիս տեղի է ունենում վերաալիլիացման սեպտիա (3): Այդպես որինակ՝ դիմեթիլ-դի-(3-բյուրբութիլեն-2-իլ)-ամոնիում քլորիդի և դիմեթիլանիլինի իսոնուրգր

130—140¹ տարադնելիս առաջանում են մեթիլ-(3-քլորրութեն-2-իլ)-անիլին և տրիմեթիլ-(3-քլորրութեն-2-իլ)-ամոնիում քլորիդ համաձայն V սխեմայի: Դրան համապատասխան, ինչպես այդ երևում է 2 աղյուսակից I և III աղերի թերմիկ ճեղքման ուսուցիչայի պայմաններում, որի բնթացքում առաջանում է նաև ազատ էրոզոլային ամին, գոյանում են հիմնական ուսուցիչայի պրոդուկտների հետ մեկտեղ, նաև երկրորդական ուսուցիչայի պրոդուկտներ համաձայն VI սխեմայի

Թերմիկ ճեղքման ուսուցիչայի պայմաններում քուլթին-2-իլ սաղիկալ պարունակող աղերը ենթարկվում են ևս մեկ կողմնակի ուսուցիչայի՝ այն է քուլթին-2-իլ սաղիկալի հիդրոքլորացման: Այդ կողմնակի ուսուցիչան բնականաբար բերում է նոր քանակի ազատ ամինի առաջացման և հետևաբար իր հերթին պայմաններ է ստեղծում վերաալիլացման ուսուցիչայի համար:

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

¹ А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955); А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 29, 386 (1959). ² А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН АрмССР, т. XXX, № 5 (1960). ³ А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Нина Гамбарян, ДАН АрмССР, т. XVII, № 2, 39 (1953).