

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР, М. Г. Инджикян и Н. М. Давтян

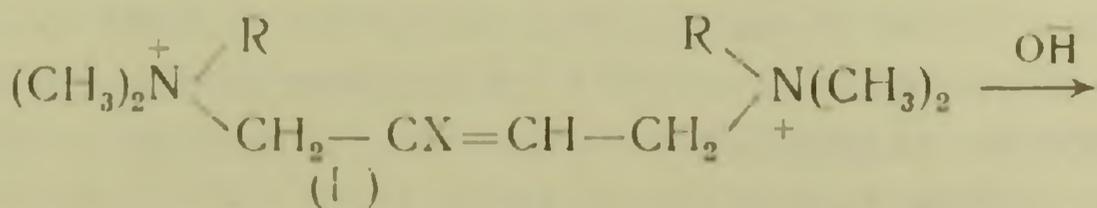
Щелочное расщепление 1,2-дичетвертичных аммониевых солей

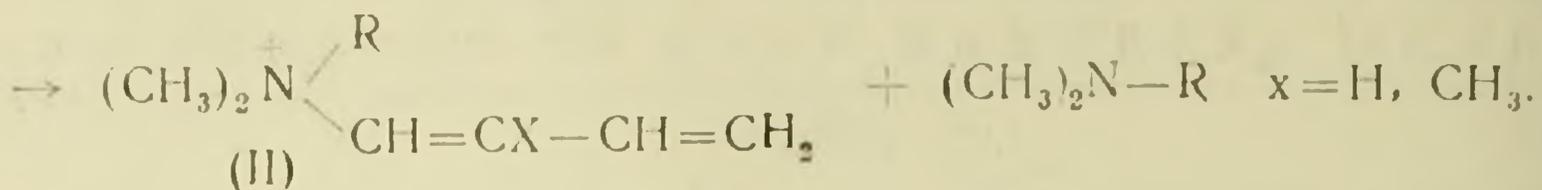
(Представлено 18/VI 1962)

С целью выяснения вопроса о том, представляет ли собой реакция расщепления дичетвертичных аммониевых оснований одно-или двуступенчатый процесс, Я. М. Слободин и Н. А. Селезнева ⁽¹⁾ подвергли щелочному расщеплению дибромметилат тетраметилпропилендиамина и возможный промежуточный продукт его расщепления — соль триметилаллиламмония. По утверждению авторов, результаты щелочного расщепления этих двух аммониевых солей оказались неидентичными. В первом случае был получен метилацетилен с почти количественным выходом; во втором выход метилацетилена составил всего 56%. Одновременно были получены жидкие высококипящие продукты, природа которых ближе авторами не исследована. На основании полученных данных был сделан вывод об одностадийном протекании реакции двойного расщепления гидроокиси 1,3-бистриметил-аммонийпропана.

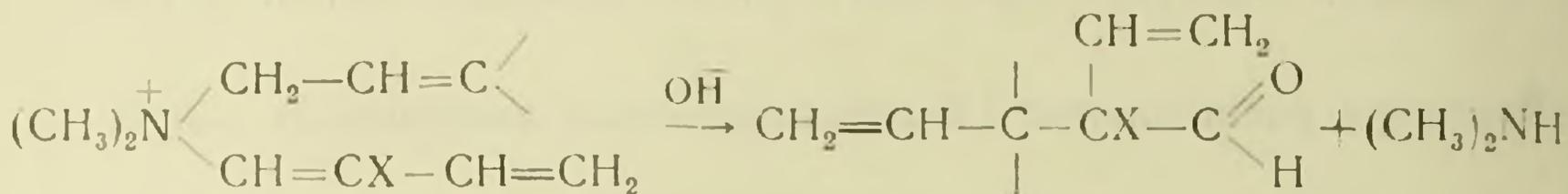
Почти одновременно в чехословацком химическом журнале появилось аналогичное исследование Лукаша с сотрудниками ⁽²⁾, в котором авторы показали, что контролируя щелочность дестилата, можно прервать реакцию расщепления изучаемой диаммониевой гидроокиси на первой стадии. При этом гомонейрин был извлечен из реакционной смеси в виде бромида и сравнен с известным образцом. При продолжении реакции были выделены все продукты расщепления гомонейрина: триметиламин, диметиламин, метилацетилен, пропионовый альдегид и продукт его кротоновой конденсации.

Позднее, с той же целью, нами было проведено щелочное расщепление ряда 1,4-дичетвертичных аммониевых солей с β, γ-непредельным общим радикалом (I). Было показано, что расщепление всех этих солей происходит ступенчато через промежуточное образование моночетвертичных аммониевых солей (II) с динильным радикалом ⁽³⁾:





Последние при наличии в своем составе групп аллильного типа подвергаются реакции перегруппировки-расщепления, приводящей к образованию карбонилсодержащего соединения с числом углеродных атомов, равным сумме чисел углеродных атомов центрального и бокового аллильного типа радикалов исходной соли (4)



Упомянутой реакции перегруппировки-расщепления подвергаются также и четвертичные аммониевые соли, содержащие аллилвинильную систему (4).

Настоящая работа посвящена расщеплению диаммониевых солей с этиленовым центральным радикалом. В литературе имеются работы по щелочному расщеплению дибромметилата тетраметилэтилендиамина. Так, Хроматка и Скопалик (5) осуществили расщепление этой соли в две стадии. Сначала под действием 15% раствора едкого кали отщепили 1 моль триметиламина, затем под действием 25% раствора едкого кали—второй. При этом единственным выделенным авторами безазотистым продуктом реакции оказался ацетальдегид с выходом 8%. Совершенно другие результаты были получены Я. М. Слободиним и Н. А. Селезневой (6) при расщеплении названной соли 40%-ным раствором едкого кали. В качестве безазотистого продукта реакции ими был выделен ацетилен с почти количественным выходом.

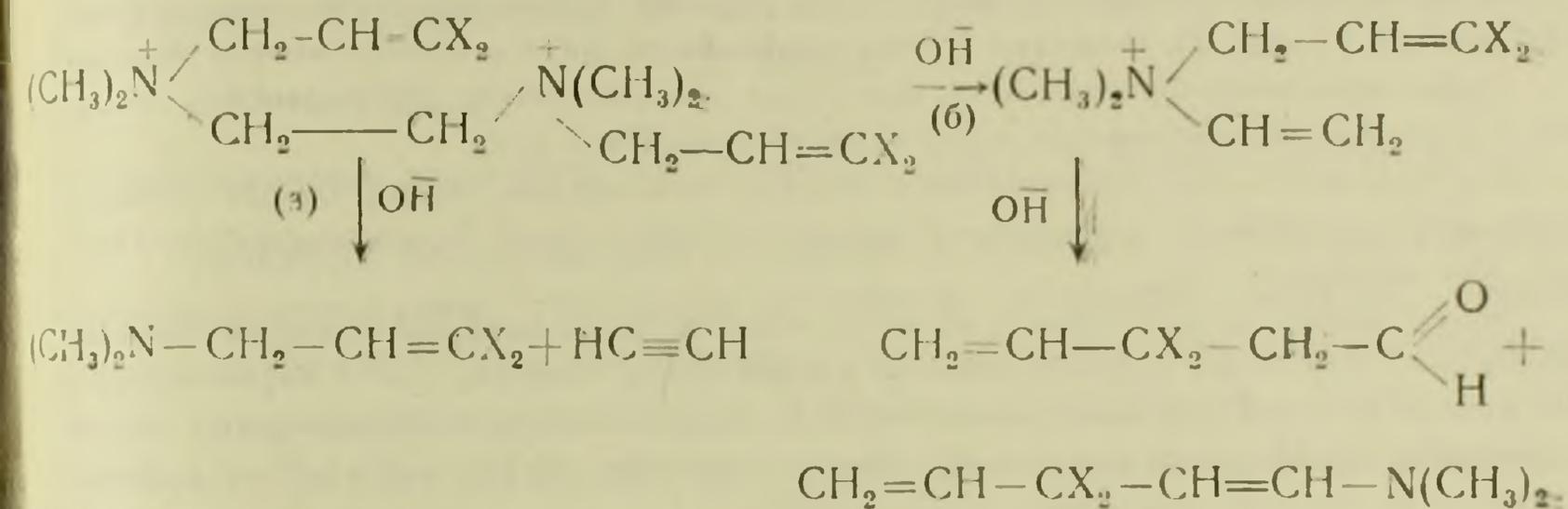
Согласно имеющимся до недавнего времени литературным данным, возможный промежуточный продукт расщепления гидроокиси 1,2-бистриметиламмонийэтана—нейрин—расщепляется при нагревании с образованием ацетальдегида (7).

Сопоставляя данные по расщеплению нейрина с приведенными выше литературными данными по щелочному расщеплению дибромметилата тетраметилэтилендиамина, можно было прийти к выводу, что результаты, полученные Хроматка и Скопалик, говорят в пользу ступенчатого протекания реакции расщепления названной соли, результаты же, полученные Слободиним,—в пользу одностадийного ее протекания.

Однако совсем недавно одним из нас совместно с Гамбурян и др. было обнаружено, что основным безазотистым продуктом реакции расщепления нейрина является ацетилен с почти количественным выходом. Таким образом, оказалось, что вопрос об одно-или двуступенчатом протекании реакции расщепления диаммониевых солей с этиленовым общим радикалом не может быть разрешен на примере дибромметилата тетраметилэтилендиамина.

Для решения этой задачи мы воспользовались упомянутой выше реакцией перегруппировки-расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих аллилвинильную систему.

Нами были подвергнуты расщеплению диаммониевые соли III и IV с этиленовым центральным радикалом. Одностадийное расщепление изучаемых диаммониевых солей должно было привести к образованию ацетилена и соответствующего третичного амина (схема а), в случае же двуступенчатого протекания реакции расщепления (схема б) мы должны были ждать образования продуктов расщепления соответствующих аллилвиниламмониевых солей



III X = H

IV X = CH₃

Как показали наши опыты, расщепление соли III происходит при температуре кипящей водяной бани и приводит к образованию диметилаллиламина (38%), диметиламина (40%) и продукта кротоновой конденсации пентен-4-оля (43%), т. е. реакция протекает по схеме (б). Среди продуктов реакции мы не обнаружили и следов ацетилена.

Аналогичная картина имела место и при щелочном расщеплении соли IV. В качестве продуктов реакции были получены диметил-γ, γ-диметилаллиламин (60%), диметиламин (13,3%), 3,3-диметилпентен-4-оля (15%) и 1-диметиламино-3,3-диметилпентадиен-1,4 (43%).

Расщепление как соли III, так и соли IV произошло не полностью, соответствующей обработкой из реакционной смеси было получено обратно 30 и 29% соответственно исходной соли аммония.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что ступенчатость реакции щелочного расщепления есть общее явление для диаммониевых солей.

Синтез солей III и IV был осуществлен нами взаимодействием спиртового раствора тетраметилэтилендиамина с небольшим избытком соответствующего алкилгалогенида.

Попытка осуществить синтез соли IV нагреванием спиртового раствора дибромэтана с избытком соответствующего третичного амина оказалась неудачной, в качестве продуктов реакции в этом случае были получены 1-диметиламино-3,3-диметилпентадиен-1,4 и бромистородородная соль диметил-γ, γ-диметилаллиламина. По-видимому, первоначально образовавшаяся моночетвертичная соль в присутствии избыт-

ка амина подвергалась дегидробромированию и последующей реакции перегруппировки-расщепления.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ ԵՎ Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

1.2-Երկչորրորդային ամոնիակային աղերի հիմնային ճեղքումը

Երկչորրորդային ամոնիակային աղերի ճեղքման ուսումնասիրությունների շարքում հետաքրքրական հարցերից է նաև այն, թե ինչպիսի ընթացք ունի այդ ուսումնասիրումը: Արդյոք նա միշտ ընթանում է երկու փուլով՝ նախ ճեղքման է ենթարկվում մեկ, ապա երկրորդ ամոնիակային խումբը, թե հնարավոր է երկու ամոնիակային խմբերի միաժամանակյա ճեղքում:

Ներկա աշխատությունը նվիրված է այդ հարցի պարզարանմանը էթիլենդիամինից ստացվող երկչորրորդային ամոնիակային աղերի ճեղքման օրինակների վրա:

Այդ նպատակի համար սգտապործված է վերջերս հայտնարելված ալիլ-վինիլային ամոնիակային աղերի ջրահիմնային լուծույթներում կատարվող ներմուկեկուլյար վերախմբավորման—ճեղքման նոր ուսումնասիրումը (4):

Ցույց է տրված, որ ոչ III և ոչ էլ IV աղերի ճեղքման պրոդուկտներում ացետիլենի նույնիսկ հետքեր չկան: Այդ աղերի ճեղքումը ընթանում է երկու փուլով՝ նախ ճեղքվում է մեկ ամոնիակային խումբը առաջացնելով համապատասխան երրորդային ամիններ և ալիլ-վինիլային խմբեր պարունակող ամոնիակային աղեր, որոնց հետագա ջրահիմնային ճեղքումը բերում է վերախմբավորման-ճեղքման ուսումնասիրության պրոդուկտներին:

ЛИТЕРАТУРА — Պ Բ Ա Կ Ա Ն Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

- ¹ Я. М. Слободин, Н. А. Селезнева, ЖОХ, 26, 694 (1956). ² Р. Лукеш, И. Троянек, Б. Лукеш, Chem. Listy, 51, 1149 (1957); Collect., 23, 321 (1958). ³ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, т. 133, № 6, 1334 (1960). ⁴ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 34, № 2, 75 (1962). ⁵ О. Хроматка, К. Скопалик, Monatsh, f. chem. 83, 38 (1952). ⁶ Я. М. Слободин, Н. А. Селезнева ЖОХ, 26, 691 (1956). ⁷ К. Х. Майер, Х. Х. Холф, Ber, 54, 2274 (1921); К. Гарднер, В. Кериган, И. Д. Розе, Б. К. Уидон, J. Chem Soc. 1949, 789.