

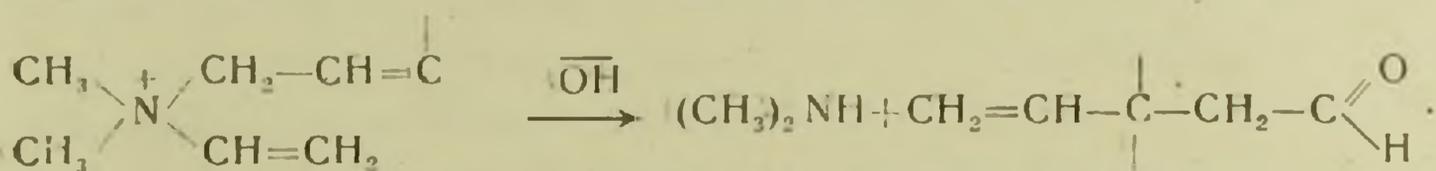
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР, Л. Х. Гамбурян,
 Э. О. Чухаджян и Э. С. Ананян

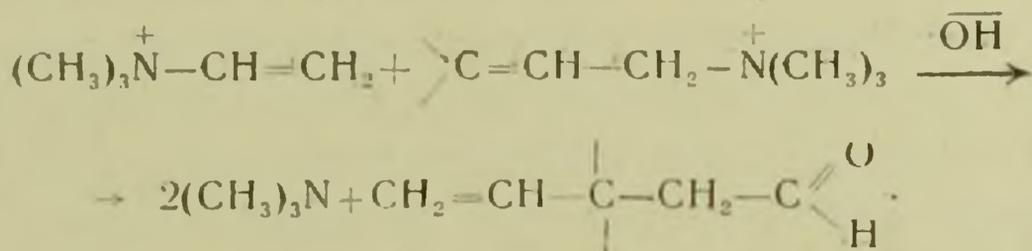
О реакции щелочного расщепления аммониевых солей,
 содержащих β-хлорэтильную группу

(Представлено 13/VII 1962)

Воднощелочное расщепление винилаллиламмониевых солей приводит к образованию α-замещенного альдегида за счет обеих неопределенных групп (1)



Интересно было выяснить возможность осуществления межмолекулярного аналога этой реакции:



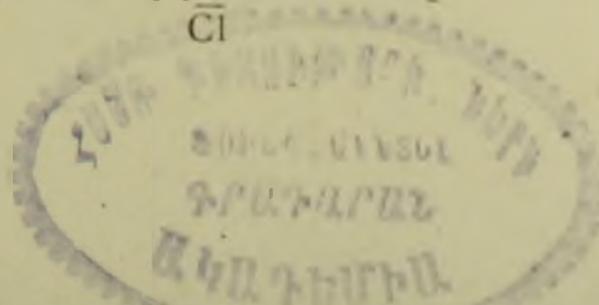
В качестве исходного для получения виниламмониевой соли брали хлористый триметил-(β-хлорэтил)-аммоний, относительно которого было показано, что он под действием 10—15% водного раствора едкого кали подвергается только дегидрохлорированию с образованием хлористого нейрина.

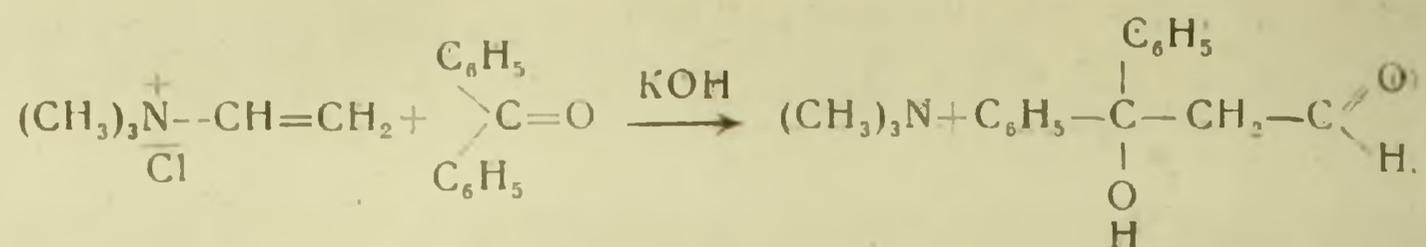
Опыты по взаимодействию хлористых солей триметил-(β-хлорэтил)-аммония и триметил-(γ,γ-диметилаллил)-аммония с водной щелочью не дали положительных результатов как при комнатной температуре, так и при нагревании. Взятые соли или расщеплялись каждая в отдельности, или возвращались обратно. В продуктах реакции не было обнаружено и следов альдегида C₇H₁₂O.

Интересным оказался результат взаимодействия хлористого триметил-(β-хлорэтил)-аммония с бензофеноном в присутствии порошка едкого кали в среде абсолютного эфира при комнатной температуре. Этим опытом мы хотели проверить возможность реакции по схеме:



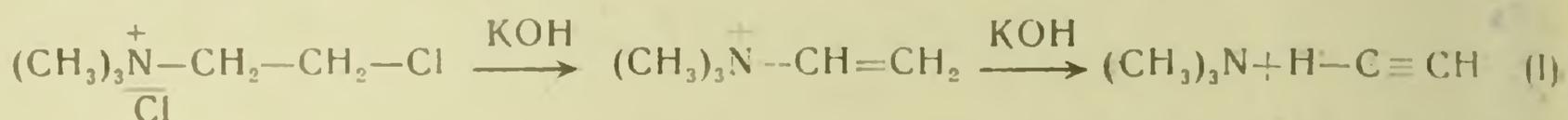
HA-4736





В результате реакции был получен тетрафенилбутиндиол-1,4. Это указывало на наличие ацетилена в реакционной смеси (2).

Образование ацетилена могло иметь место в результате реакции дегидрохлорирования—расщепления хлористого триметил-(β-хлорэтил)-аммония по схеме:



т. е. через промежуточную стадию образования нейрина.

Расщепление нейрина, а также щелочное расщепление хлористого нейрина, изучалось многими авторами, однако ни у кого из них нет указаний на образование ацетилена. Так, например, Майер и Хопф пишут: „Сухая перегонка нейрина дает только небольшое количество N-диметилвиниламина, главная часть расщепляется на триметиламин и виниловый спирт, который можно выделить лишь в виде уксусного альдегида“ (3).

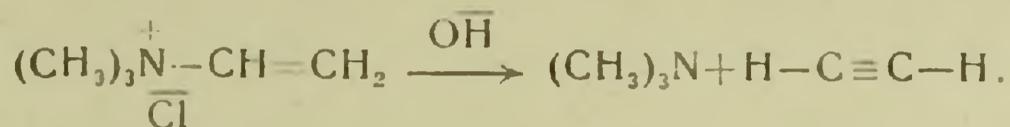
С целью улавливания метилового спирта и уксусного альдегида названные авторы пропускали отходящие пары через нагретую до 50° трубку, заполненную кусками металлического кали. Отсюда ясно, почему авторы не заметили образования ацетилена. Почему последующие исследователи реакции расщепления нейрина и хлористого нейрина не обнаружили ацетилен в продуктах реакции трудно понять.

Гарднер, Керриган, Роз и Уидон (4) в результате изучения реакции расщепления нейрина приходят к выводу, что первой стадией расщепления является распад на триметиламин и уксусный альдегид. Однако последний ими не был обнаружен, что авторы объяснили неустойчивостью его в щелочной среде.

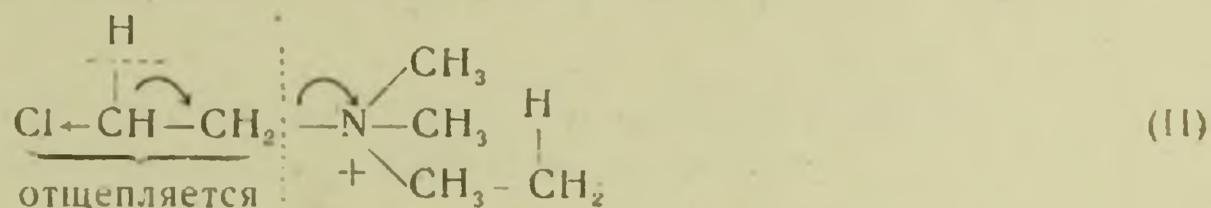
Все это побудило нас ближе изучить реакцию воднощелочного расщепления хлористого триметил-(β-хлорэтил)-аммония. Сначала нами было установлено, что уже при 20–25° под действием 15% водного раствора едкого кали за 3 часа реакция дегидрохлорирования названной соли в нейрин практически заканчивается. В этих условиях реакция дегидрохлорирования не сопровождается расщеплением. Расщепление соли имеет место под действием 35–40% водного раствора едкого кали при нагревании на песчаной бане, а также при смешении порошков хлористого триметил-(β-хлорэтил)-аммония и едкого кали с добавлением нескольких капель воды. Безазотистыми продуктами расщепления оказались ацетилен, свыше 90% теоретического количества, и немного карбонильного соединения. Далее осуществили эту реакцию дегидрохлорирования—расщепления в две стадии: сначала, под действием разбавленной водной щелочи, соль была подвергнута

дегидрохлорированию, затем раствор концентрирован упариванием воды и подвергнут расщеплению. Результат оказался сходным с вышеприведенным.

Таким образом, можно считать установленным, что реакция щелочного расщепления хлористого нейрина протекает по схеме:



Результатом ошибочного представления о ходе реакции расщепления аммониевой соли является и схема:

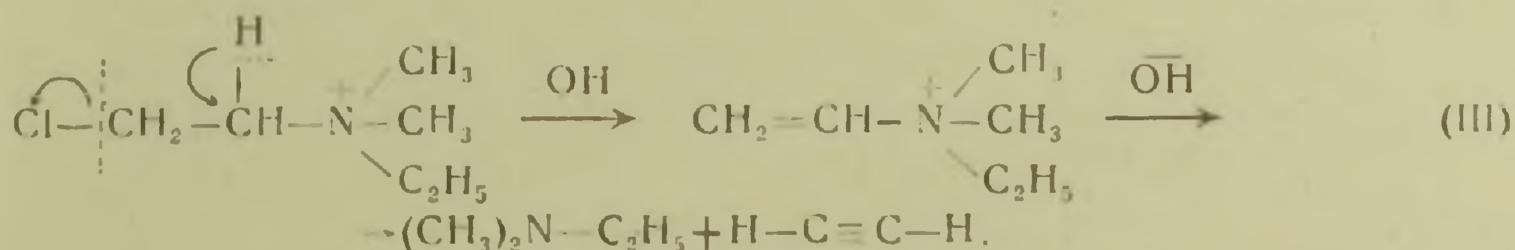


приводимая в учебниках и руководствах по теоретической органической химии (5) в качестве иллюстрации влияния электрооттягивающего заместителя на реакцию отщепления. Основанием для этой схемы послужила работа Ингольда и Ханхарта (6), посвященная механизму исчерпывающего метилирования. В числе ряда других четвертичных аммониевых солей, содержащих разные заместители в β-положении к азоту, названными авторами был изучен также и йодид диметилэтил-(β-хлорэтил)-аммония. При этом единственным азотистым продуктом реакции оказался диметилэтиламин. Неаминный продукт реакции не был выделен.

Установленная нами исключительно легкая дегидрохлорируемость аммониевых солей, содержащих галоид в радикале (7), ставила под сомнение справедливость приведенной выше схемы. Следовало ожидать, что реакции расщепления названной соли будет предшествовать реакция ее дегидрохлорирования. Однако схема эта продолжает входить и во вновь издаваемые руководства (8). Это заставило нас проверить реакцию щелочного расщепления хлористого диметилэтил-(β-хлорэтил)-аммония и экспериментально доказать неправильность вышеприведенной схемы.

Как и следовало ожидать, воднощелочное расщепление этой соли также привело к образованию ацетилена почти с количественным выходом (93—95%) и соответственно к диметилэтиламину. В отгоне найдено около 0,01 г-мол альдегида на 2-мол взятой соли. Было установлено также, что по скорости реакции дегидрохлорирования соль эта несколько уступает хлористому триметил-(β-хлорэтил)-аммонию.

Таким образом, можно считать установленным, что реакция щелочного расщепления хлористого диметилэтил-(β-хлорэтил)-аммония также протекает в две стадии и может быть представлена следующей схемой:



Первая стадия этой реакции может служить иллюстрацией влияния электрооттягивающего заместителя (а именно аммониевого азота) на отщепление галоидоводорода. Вторая стадия иллюстрирует предпочтительное отщепление винильной группы перед этильной.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱՄԲՈՒՐՅԱՆ, Է. Ն. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ ԵՎ Է. Ս. ԱՆԱՆՅԱՆ

**β -բլորէթիլ խումբ պարունակող ամոնիակային աղերի
հիմնային ճեղքման ռեակցիայի մասին**

Ցույց է տրված, որ նեյրին բլորիդի հիմնային ճեղքումը, հակառակ զրականական տվյալների բերում է տրիմեթիլամինի և ացետիլենի առաջացման (85—90 ելքով), և ոչ թե քացախալոբեհիդի կամ նրա կոնդենսացման պրոդուկտների: Վերջինները եթե ստացվում էլ են, ապա շատ չնչին ելքով:

Ցույց է տրված նաև, որ թեորետիկ օրգանական քիմիայի դասագրքերում ու դասընթացներում բերվող դիմեթիլէթիլ-(β -բլորէթիլ)-ամոնիում միացութային ճեղքման ռեակցիայի սխեման (II) նույնպես սխալ է:

Իրականում այդ միացութային ճեղքման ռեակցիան ընթանում է համաձայն III սխեմայի, նախ տեղի է ունենում դեհիդրոբլորացման ռեակցիան և ապա՝ ճեղքման, առաջացնելով ացետիլեն և դիմեթիլամին: Այսպիսով, առաջին հերթին պրոտոնացման է ենթարկվում ոչ թե β -բլորէթիլ խմբի β -դիրքի ջրածինը, ինչպես այդ ցույց է տրված II սխեմայում, այլ α -դիրքինը:

ЛИТЕРАТУРА — ՊՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, XXXIV, № 2, 75 (1962). ² А. Т. Бабаян, ЖОХ, 10, 1177 (1949). ³ Курт Майер и Хонф, Ber., 54, 2274 (1921). ⁴ Гарднер, Керриган, Роз и Уидон, J. Chem. Soc., 1949, 789. ⁵ К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, стр. 349. Изд. иностр. лит. М., 1959; Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, стр. 342, Л., 1959. ⁶ Ханхарт и Ингольд, J. Chem., Soc., 1927, 997. ⁷ А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955); А. Т. Бабаян и А. А. Григорян, ЖОХ, 26, 1945 (1956); 27, 1827 (1957). ⁸ Веккер, Einführung in die Elektronentheorie Organischchemischer Reaktionen, стр. 183, Берлин, 1961.