ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XLIX 1969 4

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

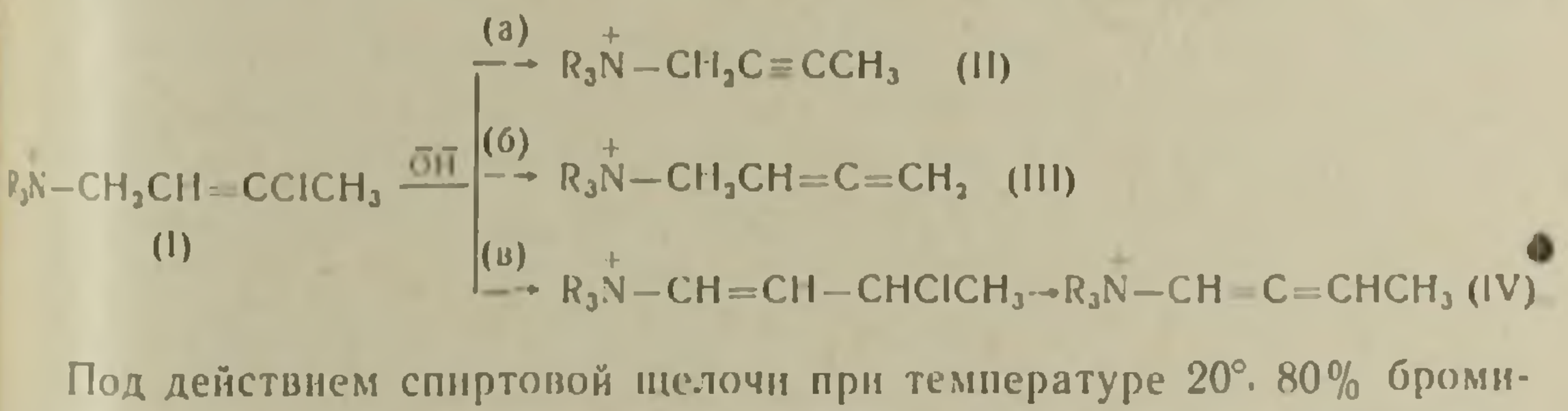
УДК 547,12+547.322'333

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян,
Т. А. Азизин, П. С. Чобанян, Ф. С. Киноян

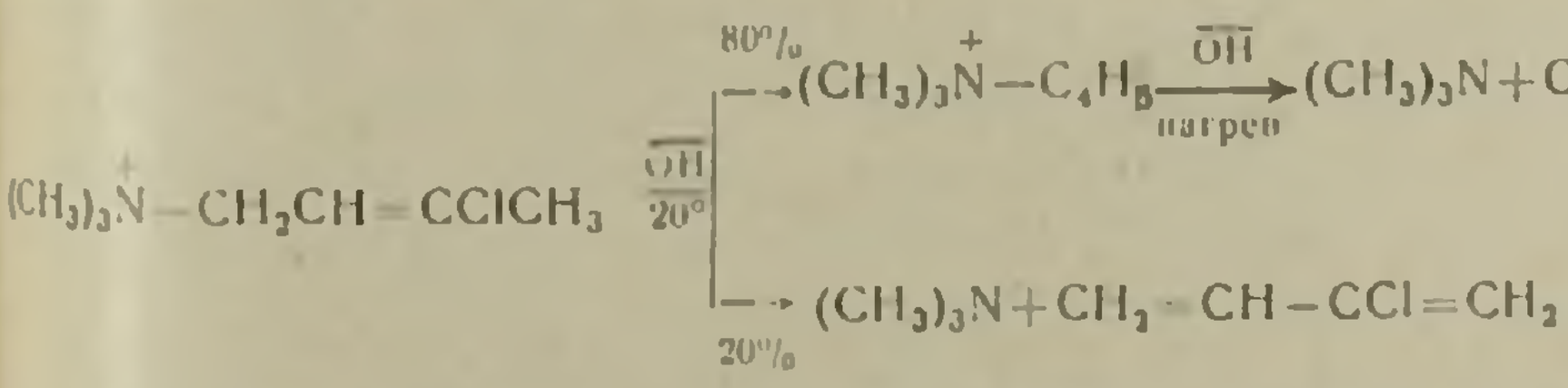
Механизм дегидрохлорирования триалкил(3-хлорбутен-2-ил)аммониевых солей

(Представлено 27/VI 1969)

Водношелочное расщепление триалкил(3-хлорбутен-2-ил)аммониевых солей приводит к образованию третичного амина, хлоропрена и винилацетилена ([1, 2]). Отщеплению последнего предшествует реакция дегидрохлорирования, для которой возможны следующие пути:

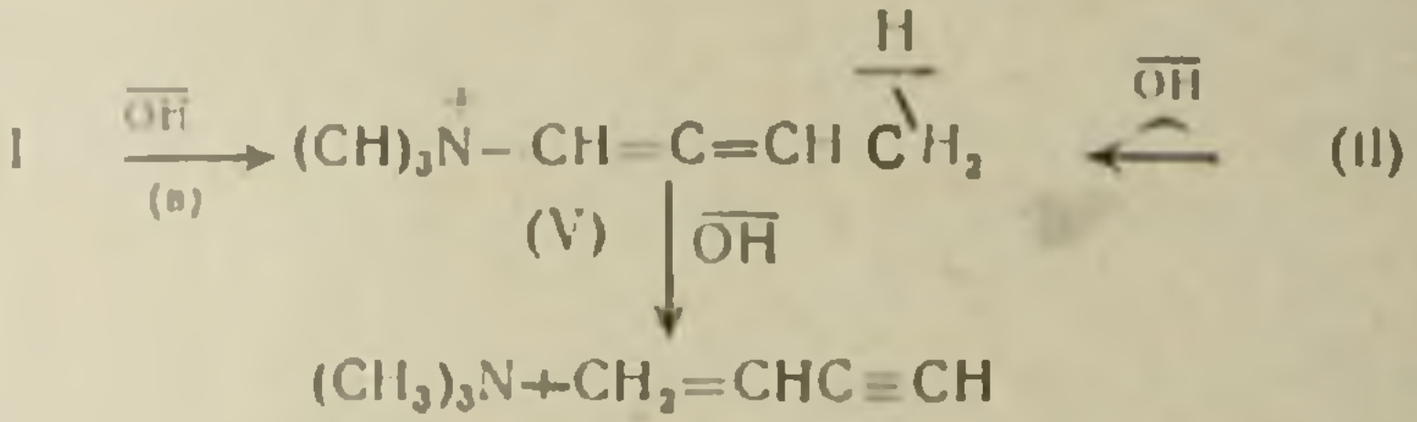


Под действием спиртовой щелочи при температуре 20°, 80% бромистого триметил(3-хлорбутен-2-ил)аммония подвергается дегидрохлорированию и только 20% — расщеплению на триметиламин и хлоропрен.



Для расщепления дегидрохлорированной соли (V) требуется более высокая температура. Это дало возможность ([3]) изучить кинетику реакции расщепления дегидрохлорированной соли (V) и показать ее сходность с кинетикой расщепления бромистого триметил (бутин-2-ил) аммония (II, $R=CH_3$) и резкое отличие от кинетики расщепления бромистого триметил-(бутадиен-2,3-ил)аммония (III, $R=CH_3$). Последнее обстоятельство исключало схему (б), т. е. дегидрохлорирование за счет NH. Оно и понятно: благодаря наличию аммониевого азота каждый акт отрыва NH должен привести не к минерализации хлора при углероде с

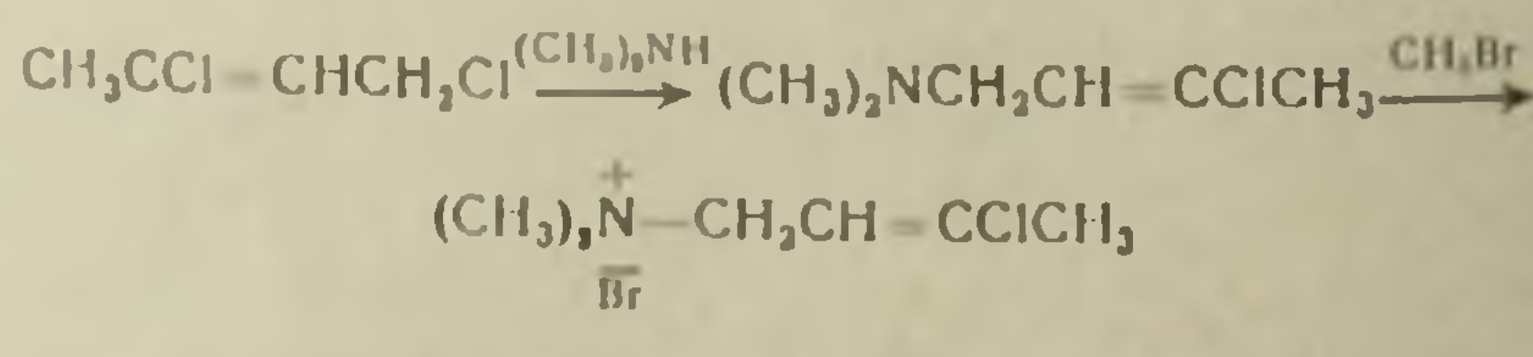
кратной связью, а к отщеплению третичного амина и образованию хлоропрена. Что касается сходности кинетики расщепления дегидрохлорированной соли (V) и соли II, то она хотя и говорит в пользу схемы (а), приводящей к образованию бутин-2-ильной группы, однако не исключает возможности дегидрохлорирования по (в) с образованием α-аллеиовой группировки. Тем более, что имеются экспериментальные данные (4) свидетельствующие об изомеризации бутин-2-ильной группы в α-аллеиовую в условиях щелочного расщепления:



Настоящая работа посвящена получению дальнейших информаций о ходе дегидрохлорирования 3-хлорбутен-2-ильной группы в аммониевых соединениях.

Исходили из следующих соображений: если дегидрохлорирование протекает по (а), тогда соотношение реакций дегидрохлорирования и прямого расщепления, при взаимодействии соли I со спиртовой щелочью при температуре 20°, должно зависеть не только от протонной подвижности β- и соответственно γ- водородных атомов, но и от геометрического строения соли I. В случае же протекания дегидрохлорирования через предварительную изомеризацию, путь (в), геометрическое расположение в исходной соли не должно влиять на соотношение этих реакций.

Цис- и *транс-* триметил(3-хлорбутен-2-ил)аммоний бромиды были получены нами из соответствующих 1,3-дихлорбутенов-2 по прописи (5): транс- из обычного заводского 1,3-дихлорбутена-2 повторной перегонкой на колонке, *цис*-гидрохлорированием хлоропрена при комнатной температуре. Следует отметить, что этим путем не удается получить *цис*-изомер в совершенно чистом виде, всегда имеется и небольшая примесь *транс*. Метод, обеспечивающий чистоту *цис*-изомера (6), многостадиен и связан с трудностями. Синтез изомерных солей аммония можно было осуществить непосредственным взаимодействием соответствующего 1,3-дихлорбутена-2 с триметиламином. Однако, желая иметь и изомерные амины, мы осуществили его по схеме:



В табл. I приведены некоторые константы полученных *цис-* и *транс-* 1-диметиламино-3-хлорбутенов-2. На рис. 1 показаны ИК спектры этих аминов, а на рис. 2 ИК спектры их бромметилатов.

Таблица 1

Физические константы 1-диметиламино-3-хлорбутенов-2

$(CH_3)_2NCH_2-CH=CClCH_3$	Температура кипения (давление в *мм*)	$n_D^{22,5}$	d_4^{20}	Температура плавления	
				пикрата	бромметилата
Цис	46,8—47 (17)	1,4489	0,9398	114—116	177—178
Транс	43—43,5 (17)	1,4481	0,9372	119—120	181—182

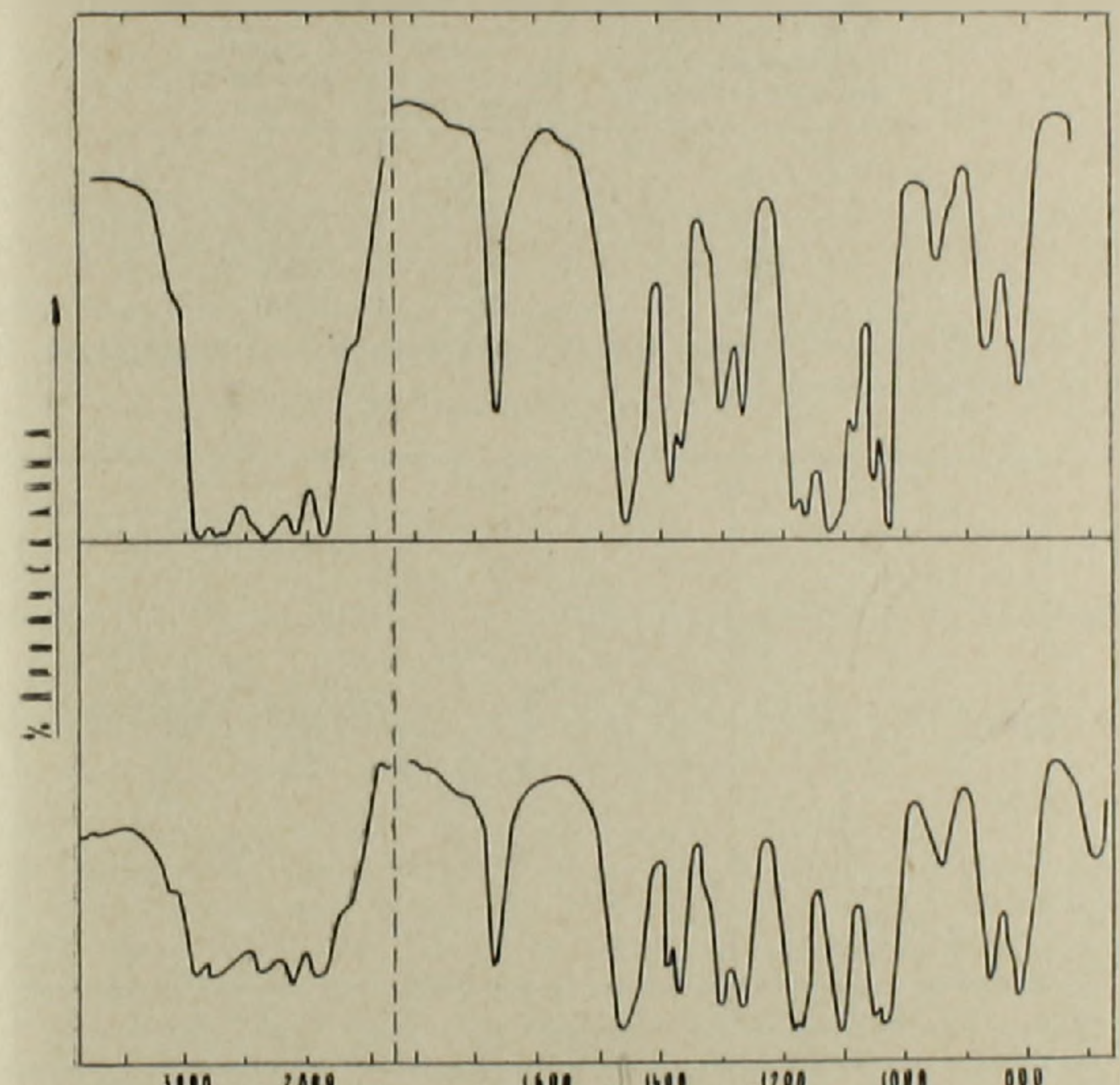


Рис. 1. ИК спектры, наверху *цис*-, внизу *транс*-1-диметиламино-3-хлорбутена-2

Общее описание взаимодействия *цис*- и *транс*- бромистых солей триметил-(3-хлорбутен-2-ил)аммония со спиртовым раствором едкого кали:

В круглодонную колбу, снабженную капилляром и шариковой насадкой, соединенную с системой поглотителей, содержащих титрованное количество серной кислоты, вносилось по 5 *мл* 0,3384 н. раствора *цис*-соли или 0,400 н. раствора *транс*- соли и 1,6 н. раствора едкого кали в 96% этиловом спирте. Реакционная смесь термостатировалась при 20°. По истечении определенного промежутка времени растворитель вместе

с образовавшимся триметиламином отгонялись в вакууме при 20°. Обратным титрованием содержимого поглотителей определялось количество амина. В содержимом реакционной колбы титрованием определялось количество образовавшегося ионного галоида. Полученные данные приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Результаты взаимодействия *транс*- бромистого триметил(3-хлорбутен-2-ил)аммония с едким кали в 96% этиловом спирте при 20°

Продолжительность взаимодействия, *час*	Процент дегидрохлорирования	Процент расщепления
3	45,0	9,5
5	55,0	11,5
10	80,5	20,5
24	80,0	20,0
24*	80,0	100,0

* После 72 часового стояния при 20°, реакционная смесь подвергнута расщеплению на кипящей водяной бане.

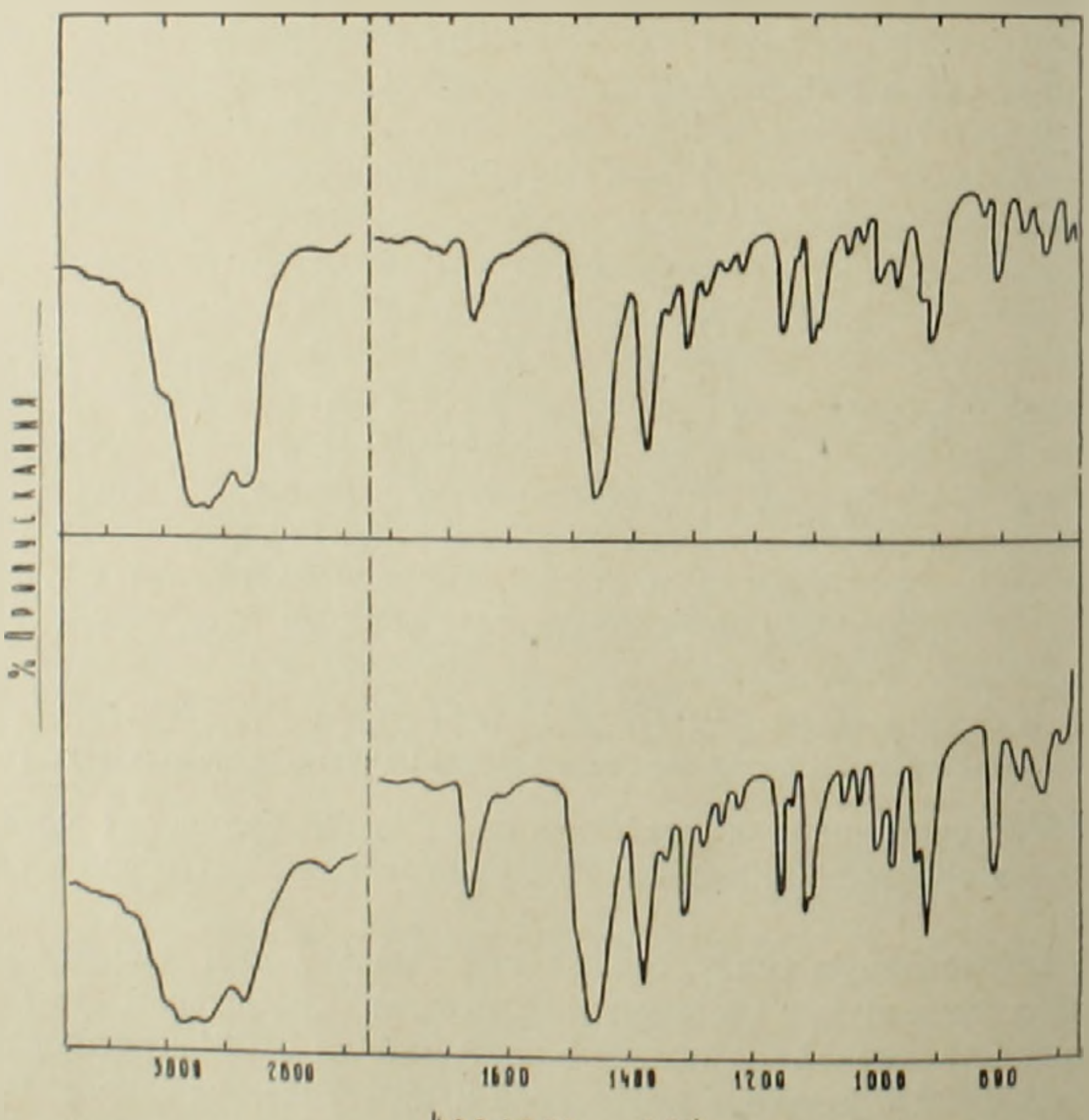


Рис. 2. ИК спектры, наверху *цис*-, внизу *транс*- бромистого триметил (3-хлорбутен-2-ил) аммония

Таблица 2

Результаты взаимодействия *цис*- бромистого триметил (-3- хлорбутен-2-ил)аммония с едким кали в 96%-ном этиловом спирте при 20°

Продолжительность взаимодействия, *час*	Процент дегидрохлорирования	Процент расщепления
5	32,0	25,0
8	39,0	26,5
10	42,0	27,0
18	50,0	31,0
24	51,0	33,0
48	52,7	43,7
72	53,0	46,0
72*	54,0	99,3

* После 72-часового стояния при 20°, реакционная смесь подвергнута расщеплению на кипящей водяной бане.

Полученные результаты указывают на зависимость реакции дегидрохлорирования от геометрического строения 3-хлорбутен-2-ильной группы. Это мы рассматриваем как свидетельство в пользу схемы (а) и против схемы (в).

Институт органической химии
Академия наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Թ. ՓՈՂԱՐՅԱՆ, Թ. Ա. ԱԶԻԶՅԱՆ,
Փ. Ս. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ

Տրիալկիլ-(3-քլորբուտեն-2-իլ)-ամոնիումային աղերի դեհիդրոքլորացման ռեակցիայի մեխանիզմը

Տրիալկիլ-(3-քլորբուտեն-2-իլ)-ամոնիումային աղերի դեհիդրոքլորացման ռեակցիան կարող է ընթանալ տրված (а), (б) և (в) հնարավոր ուղղություններով նախկինում տրիմեթիլ-(3-քլորբուտեն)-2-իլ)-ամոնիում բրոմիդի (I) դեհիդրոքլորացման ռեակցիայի կինետիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ (б) ուղղությունը բացառված է, [3]։

Հետաքրքիր էր պարզել, թե մնացած (а) և (в) ճանապարհներից որով է ընթանում ռեակցիան։ Հարցի լուծումը տալու համար դուրս ենք հկել այն դատողություններից, որ եթե ռեակցիան գնում է բստ (в)-ի, ապա դեհիդրոքլորացման և ուղղակի ճեղքման ռեակցիաների ելքերը պետք է կախված չլինեն ելային աղի (I) երկրաչափական կառուցվածքից։ Այդ նպատակով սինթեզվել են (I) աղի ցիս- և տրանս-իզոմերները, ելնելով 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի համապատասխան իզոմերներից [6] համաձայն նշված սխեմայի։ Աղյուսակ 1-ում բերված են մեր կողմից սինթեզված ամինների մի քանի ֆիզիկական հաստատունները, իսկ նկար 1-ում և 2-ում բերված են այդ ամինների և նրանց համապատասխան բրոմմեթիլատների ինֆրակարմիր սպեկտրները։ 2 և 3 աղյուսակներում բերված են I աղի տրանս- և ցիս-իզոմերների փոխազդեցության արդյունքները ապրոտային հիմքի հետ 20° տակ։

Ստացված տվյալներից երևում է, որ դեհիդրոքլորացման և ուղղակի ճեղքման ռեակցիաները խիստ կախման մեջ են գտնվում I աղի երկրաչափական կառուցվածքից, որը խոսում է (а) սխեմայի օգտին և դեմ է (в)-ին։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *А. Т. Бабаян*, Авт. свид. 196803 Заявл. 19/III, 1951 опубл. Бюллетень 1967, № 12. [2] *А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян, Н. Я. Зурабов*, ЖОХ, 25, 1610 (1955); [3] *А. Т. Бабаян, Г. А. Азизян, П. С. Чобанян*, Ученые записки Ереванского Гос. университета, № 3, (1969). [4] *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Оакимян*, «Известия АН Арм. ССР», XH, XVIII, 6, 560 (1965). [5] *Z. F. Hatch, S. G. Ballin*, J. Am. Chem. Soc., 71, 1039 (1949). [6] *Z. F. Hatch, R. H. Perry*, J. Am. Chem. Soc., 77, 1136 (1955).