

Л. М. НАЗАРОВА, М. Г. ШИРМАЗАН и член-корреспондент АН СССР  
Я. К. СЫРКИН

## РАВНОЦЕННОСТЬ СВЯЗЕЙ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Если атом азота образует 3 ординарные связи с 3 атомами, то связи расположены под углами около  $110^\circ$ , образуя трехгранную пирамиду с атомом азота в вершине. Третичные амины могут присоединять галоидалкилы, давая четвертичные аммониевые соединения с положительным ионом  $NR_4^+$  и отрицательным ионом галогена. При этом азот находится в состоянии  $sp^3$ , т. е. использует  $s$ - и  $p$ -электроны для образования 4 связей, направленных к углам тетраэдра. В теории направленных валентностей 4 связи азота рассматриваются как равноценные. Экспериментально вопрос о равноценности связей может быть решен при помощи меченых атомов. Для этого можно к обыкновенному третичному амину, например к триметиламину, присоединить иодистый метил, меченный радиоактивным углеродом  $C^{14}$ . Если в полученном тетраметиламмоний-йодиде все связи  $N-C$  равноценны, то при разложении полученного вещества на  $(CH_3)_3N$  и  $CH_3J$  отщепленный иодистый метил должен содержать только  $1/4$  активности исходного  $(CH_3)_4NJ$ .

Поставленный нами опыт показал, что все 4 связи  $N-C$  равноценны. Далее был получен триметилфениламмониййодид из обыкновенного (немеченого) диметиланилина и меченного радиоактивным углеродом иодистого метила. При разложении полученной соли снова получают  $C_6H_5N(CH_3)_2$  и  $CH_3J$ . Последний, как показал опыт, имеет около  $1/3$  исходной активности. Это указывает на то, что 3 связи  $N-CH_3$  в триметилфениламмониййодиде в пределах точности опыта равноценны.

### Экспериментальная часть

Иодистый тетраметиламмоний был получен смешением спиртового раствора иодистого метила, меченного  $C^{14}$ , и бензольного раствора триметиламина. Последний был очищен от примесей растворением в 40% формалине и обратным выделением из раствора действием твердого едкого калия. Меченый иодистый метил получен из формиата калия (меченого  $C^{14}$ ) с переходом через метилформиат и метиловый спирт. Осадок  $(CH_3)_3\overset{14}{C}H_3NJ$  отфильтровывался через металлическую чашечку с сетчатым дном, закрытым бумажным фильтром, промывался бензолом и высушивался просасыванием воздуха. Синтезированное таким образом вещество испытывалось на радиоактивность.

Полученное четвертичное аммониевое соединение подвергалось термическому разложению при  $250^\circ$  в течение 30 час. в токе азота. Выделяющийся триметиламин удерживался ортофосфорной кислотой. Отщепленный иодистый метил улавливался и превращался в тетраметиламмониййодид прибавлением обыкновенного немеченого триметиламина. Получен-

ная четвертичная аммониевая соль испытывалась на активность. Предварительно было установлено, что нет рекомбинации иодистого метила и триметиламина, получающихся при термическом разложении исходной соли. Был поставлен также опыт, доказывающий отсутствие обмена метильными группами между  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  на фосфорной кислоте. Для этой цели через фосфорную кислоту, поглотившую триметиламин, пропускался ток азота, насыщенного парами иодистого метила. Было найдено, что последний остается неактивным.

Всего было получено после рекомбинации 0,1565 г иодистого тетраметиламмония с активностью 66 имп/мин. Такой навеске исходного вещества отвечает активность 268 имп/мин. Таким образом было найдено, что иодистый метил имеет  $\frac{1}{4}$  активности исходной соли, что отвечает равноценности всех связей  $\text{N}-\text{CH}_3$  при разложении.

Иодистый триметилфениламмоний получен из чистого диметиланилина и иодистого метила, меченного  $\text{C}^{14}$ . Осадок, выделившийся после стояния в течение 2 суток, отфильтровывался, промывался бензином и испытывался на активность. Опыт показал, что навеске исходного вещества в 0,1 г отвечает активность 58,5 имп/мин.

Полученная четвертичная аммониевая соль разлагалась при  $170^\circ$ . Выделившийся при разложении иодистый метил был снова превращен в триметилфениламмонийидид действием обыкновенного (немеченого) диметиланилина. Получено 0,098 г соли с активностью 21 имп/мин, что составляет примерно  $\frac{1}{3}$  исходной активности.

Ввиду слабой активности образца было взято среднее из 20 отсчетов. Отсчеты фона и образца велись поочередно по 5 мин.

Поступило  
16 IV 1953