

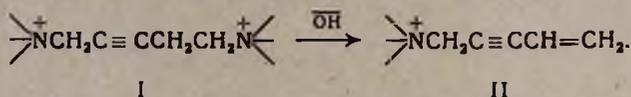
## Исследования в области аминов и аммониевых соединений

### XLIX. Внутримолекулярная реакция типа диенового синтеза при воднощелочном расщеплении аммониевых солей

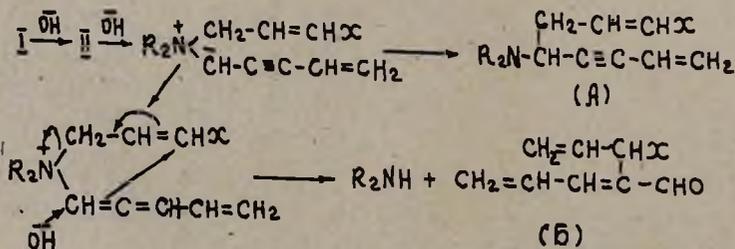
А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян и Г. Т. Бабаян

Установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пентен-4-ин-2-ильной группой также группу аллильного типа, не имеющую заместителя в  $\beta$ -положении к азоту, под действием водной щелочи первоначально претерпевают внутримолекулярную реакцию типа диенового синтеза с образованием диалкилди-гидроизоиндолинииевого комплекса. Последний в результате  $\beta$ -отщепления, и частично 1,6-отщепления, переходит в *N,N*-диалкилбензиламин с заместителями в ароматическом ядре.

Воднощелочное расщепление 1,5-ди(триалкиламмоний)-пентин-2 (I) протекает ступенчато, через стадию моноаммониевой соли II, содержащей пентен-4-ин-2-ильную группу [1]:



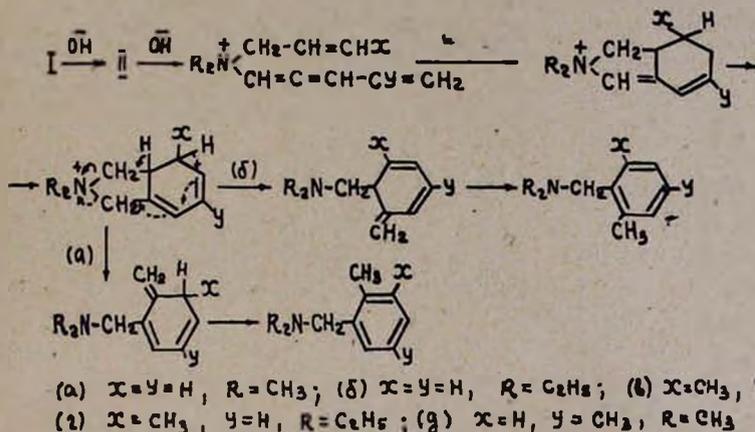
При наличии в этих солях групп аллильного типа во второй стадии реакции можно было ожидать образования продуктов как Стивенсовской перегруппировки (А), так и перегруппировки-расщепления (Б) [2], согласно схеме:



И действительно, в результате воднощелочного расщепления ди-бромаллилата 1-диэтиламино-5-диметиламинопентина-2 образуются высококипящий третичный амин ожидаемого состава  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}$  и небольшие количества вторичного амина и карбонильного соединения, состава  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  [1].

Однако, как выяснилось в дальнейшем [3], соединение  $C_{12}H_{19}N$  является диэтил (2-метилбензил)-амином, а не предполагаемым 1-диэтиламино-1-аллилпентен-4-ином-2 (А). Последний был получен нами с хорошим выходом при смешении порошков моноаммониевой соли II и едкого кали [4].

Образование алкилированного в ядре N,N-диалкилбензиламина из солей I, содержащих алильного типа группу, не имеющую заместителя в  $\beta$ -положении к азоту, представляется нам протекающим согласно схеме, включающей в себя внутримолекулярную реакцию типа диенового синтеза, с последующей ароматизацией кольца в результате щелочного расщепления аммониевого комплекса.



Настоящая статья посвящена изучению этой интересной реакции на примере специально синтезированных [4] моноаммониевых солей II (а-д).

В предложенной схеме для нейтрализации аммониевого азота имеются два пути: (а) — 1,2-отщепление и (б) — 1,6-отщепление. В случае солей II  $X=Y=H$  оба пути приведут к образованию одного и того же конечного продукта — диалкил (2-метилбензил)-амина. Судить о направлении реакции можно лишь на основании результатов расщепления солей II, в которых X или  $Y \neq H$ .

Расщепление соли IIв ( $X=CH_3$ ), содержащей кротильный радикал, привело к образованию N,N-диметил(2,3-диметилбензил)амина, что свидетельствует об 1,2-отщеплении. По данным газожидкостной хроматографии, второго изомера имеется не более одного процента. Строение амина установлено образованием 2,3-диметилбензойной кислоты в результате осторожного окисления перманганатом калия [5]. В результате расщепления IIд ( $Y=CH_3$ ) опять-таки в основном образуется продукт 1,2-отщепления — диметил(2,4-диметилбензил)амин. Содержание второго изомера в смеси — 11%.

Строение диметил(2,4-диметилбензил)амина установлено образованием 2,4-диметилбензойной кислоты при осторожном окислении перманганатом калия.

Таблица

Результаты взаимодействия аммониевых солей II с водной щелочью

Исходная четвертичная аммониевая соль	Продукты расщепления	Выходы при R=, %	
		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
$R_2N^+ \begin{cases} CH_2CH=CH_2 \\ CH_2C \equiv CCH=CH_2 \end{cases}$ (IIa, IIб)	$R_2NCH_2-C_6H_4-CH_3, R_2NH, C_8H_{10}O$	80, 4, следы	54, 17, 5
$R_2N^+ \begin{cases} CH_2CH=CHCH_3 \\ CH_2C \equiv CCH=CH_2 \end{cases}$ (IIв, IIг)	$R_2NCH_2-C_6H_3(CH_3)_2, R_2NH, C_9H_{10}O$	49, 8, 1,5	35, 16, 10
$(CH_3)_2N^+ \begin{cases} CH_2CH=CH_2 \\ CH_2C \equiv CCH_2=CH_2 \end{cases}$ (IIд)	$\left. \begin{array}{l} (CH_3)_2NCH_2-C_6H_4-CH_3 \\ (CH_3)_2NCH_2-C_6H_3(CH_3)_2 \\ CH_3-C_6H_4-CH_3 \end{array} \right\}, (CH_3)_2NH, C_9H_{12}O$	73, 9, 0,5	—

Как видно из данных, приведенных в таблице, выходы бензил-аминов выше при R=CH<sub>3</sub> и наоборот, выходы вторичного амина, а следовательно и карбонильного соединения, выше при R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Наличие метильной группы в γ-положении аллильной, оказывает неблагоприятное влияние, в то время как замена винильной на изопропенильную в пентен-4-ин-2-ильной группе заметного влияния не оказывает; выход амина 73% против 80%.

### Экспериментальная часть

*Расщепление дибромаллилата 1-диэтиламино-5-диметиламинпентина-2 (I).* Описание реакции щелочного расщепления соли I имеется в [1]. Приводим лишь данные относительно амина C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N. ИК-спектр свидетельствует о наличии бензольного кольца, с заместителями в 1,2-положении (740, 780, 1480, 1572, 1600, 3019, 3065 см<sup>-1</sup>); т. пл. пикрата 114–115°; не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом N,N-диэтил(2-метилбензил)-амина, полученного независимым синтезом [6]. Осторожным окислением перманганатом калия по прописи [5], из 3 г амина C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N получено 2,5 г кристаллов 2-метилбензойной кислоты, плавящихся после перекристаллизации из воды при 104–105° [7].

*Общее описание воднощелочного расщепления триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммониевых солей (II).* К испытуемой соли добав-

ляется двукратное молярное количество 25%-ного водного раствора едкого кали. Начинается экзотермическая реакция с саморазогреванием смеси. Затем реакционная смесь нагревается на масляной бане. Отгон собирается в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. По окончании реакции эфирный экстракт реакционного остатка промывается солянокислым раствором из приемника. Эфирный слой, содержащий неаминные продукты, отделяется, сушится и перегоняется. Обратным титрованием солянокислого слоя определяется общее количество образовавшегося амина. Подщелачиванием солянокислого слоя и экстрагированием эфиром извлекаются свободные амины. Экстракт сушится, эфир отгоняется, остаток перегоняется. В отогнанном эфире титрованием определяется количество летучих аминов. При наличии в отогнанном эфире смеси вторичного и третичного аминов добавляется акрилонитрил, оставляется на несколько суток, и количество вторичного амина определяется по образовавшемуся диалкил- $\beta$ -цианэтиламину.

*Расщепление бромистого диметилаллил(пентен-4-ин-2-ил)аммония (IIa).* Из 66,8 г (0,29 моля) соли получено 0,2488 моля (85,8%) амина, содержащего 0,0125 моля (4%) диметиламина и 35 г (80%) N,N-диметил-(2-метилбензил)амина с т. кип. 69—70° при 7,5 мм;  $d_4^{20}$  0,8998;  $n_D^{20}$  1,5050. MR<sub>D</sub> 49,12; вычислено 48,72. Найдено %: С 80,49; Н 10,11; N 9,30. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N. Вычислено %: С 80,54; Н 10,07; N 9,39.

Данные ИК-спектра свидетельствуют о наличии бензольного кольца с алкильными заместителями в 1,2-положении (743, 761, 1484, 1613, 3013, 3058 см<sup>-1</sup>); т. пл. пикрата 112°; не дает депрессии т. пл. пикрата в смеси с известным образцом [6]. Найдено %: N 14,81. C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено %: N 14,75.

Из нейтральных продуктов выделены следы карбонильного соединения в виде 2,4-динитрофенилгидразона и 1,2 г полимерного вещества; найдено %: С 83,29; 82,99; Н 9,50; 9,89; по-видимому, продукт кротоновой конденсации образовавшегося альдегида, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O.

*Расщепление бромистого диэтилаллил(пентен-4-ин-2-ил)-аммония (IIb).* Из 91 г (0,35 моля) соли получено 0,2815 моля (80%) амина, содержащего 0,06 моля (17%) диэтиламина, 2,77 г (7%) диэтилаллиламина, 33,3 г (54%) диэтил-2-метилбензиламина с т. кип. 92—93° при 6 мм;  $d_4^{20}$  0,9060;  $n_D^{20}$  1,5030; MR<sub>D</sub> 57,75; т. пл. пикрата 113—114°, не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом известного образца [6].

Из нейтральных продуктов выделено 1,95 г (5%) альдегида с т. кип. 83—84° при 40 мм;  $d_4^{20}$  0,9487;  $n_D^{20}$  1,4680; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 135—136°; не дает депрессии т. пл. в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном альдегида C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, полученным из соли I [1]. Остаток — 6 г смолы.

*Расщепление хлористого диметилкротил(пентен-4-ин-2-ил)-аммония (IIв).* Из 56 г (0,28 моля) соли получено 0,223 моля (80%) амина, содержащего 0,0227 моля (8%) диметиламина и 22,1 г (49%) диметил(2,3-диметилбензил)-амина с т. кип. 101—102° при 15 мм;  $d_4^{20}$  0,9084;  $n_D^{20}$  1,5120.  $M_{RD}$  58,84; найдено %: С 80,89; Н 10,61; N 8,42.  $C_{11}H_{17}N$ . Вычислено %: С 80,98; Н 10,43; N 8,59.

Спектр комбинационного рассеяния свидетельствует о наличии бензольного кольца с алкильными заместителями в 1,2,3-положениях (685, 722, 836, 1092, 1599  $cm^{-1}$ ), т. пл. пикрата 124—125°. Согласно литературным данным, пикрат диметил(2,3-диметилбензил)амина плавится при 124,5—125° [5]. Найдено %: N 14,34.  $C_{17}H_{20}N_4O_7$ . Вычислено %: N 14,28.

По данным газожидкостной хроматографии процентное содержание диметил(2,3-диметилбензил)амина составляет 99%. Хроматография осуществлена на приборе, описанном в работе [8]. Колонка (200 × 0,4  $cm^3$ ) заполнена 4% п. э. г. на рисорбе, скорость газоносителя (азота) 60 мл/мин,  $t=104^\circ$ . В перегонной колбе осталось 4,6 г смолы. Найдено %: С 81,00; Н 10,20; N 9,17.  $C_{11}H_{17}N$ . Вычислено %: С 80,98; Н 10,43; N 8,59.

Из нейтральных продуктов выделено 0,55 г (1,5%) альдегида с т. кип. 80—85° при 8 мм;  $d_4^{20}$  0,9803;  $n_D^{20}$  1,5291, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 153—154°. Найдено %: N 17,43.  $C_{15}H_{16}N_4O_4$ . Вычислено %: N 17,72.

В перегонной колбе осталось 0,55 г полимерного вещества.

*Окисление диметил(2,3-диметилбензил)амина* проводилось по прописи [5]. Из 4,2 г амина получено 2,2 г кристаллов, которые после перекристаллизации из водноспиртового раствора (1:1) плавятся при 142—143°, что соответствует т. пл. 2,3-диметилбензойной кислоты [7].

*Расщепление хлористого диэтилкротил(пентен-4-ин-2-ил)аммония (IIг).* Из 38,7 г (0,17 моля) соли получено 0,1284 моля (75,5%) амина, содержащего 0,0272 моля (16%) диэтиламина и 11,5 г (35%) диэтил(2,3-диметилбензил)амина с т. кип. 108—110° при 12,5 мм;  $d_4^{20}$  0,8951,  $n_D^{20}$  1,5090.  $M_{RD}$  63,05. Найдено %: N 7,70.  $C_{13}H_{21}N$ . Вычислено %: N 7,33.

ИК-спектр свидетельствует о наличии бензольного кольца с алкильными заместителями в положениях 1,2,3 (757, 781, 1586, 3022, 3065  $cm^{-1}$ ), т. пл. пикрата 133—134°. Найдено %: С 54,30; Н 5,94; N 12,93.  $C_{16}H_{24}N_4O_7$ . Вычислено %: С 54,28; Н 5,71; N 13,33.

В перегонной колбе осталось 8,7 г (21%) смолы. Найдено %: С 79,77; Н 9,89; N 5,82. Из реакционной колбы выделено 5 г (12%) смолы. Найдено %: С 60,39; Н 10,74; N 5,70.

Из нейтральных продуктов выделено 1,1 г (5%) альдегида с т. кип. 40—41° при 15 мм;  $d_4^{20}$  0,9648;  $n_D^{20}$  1,4919, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110°; найдено %: N 17,79.  $C_{15}H_{16}N_4O_4$ . Вычислено %: N

17,72. Из реакционной смеси получено 2,7 г (5%) динитрофенилгидразона этого же альдегида.

*Окисление диэтил(2,3-диметилбензил)амин*. Из 2,85 г амина окислением перманганатом калия [5] получено 0,7 г кристаллов, которые после перекристаллизации из гептана плавятся при 138—140° и не дают депрессии т. пл. в смеси с 2,3-диметилбензойной кислотой, полученной окислением диметил-(2,3-диметилбензил)амин в предыдущем опыте.

*Расщепление диметилаллил(4-метилпентен-4-ин-2-ил)аммония (IIд)*. Из 60 г (0,25 моля) соли получено 0,2297 моля (92%) амина, содержащего 0,0225 моля (9%) диметиламина и 29,9 г (73%) амина с т. кип. 75—76° при 6 мм,  $d_4^{20}$  0,8930;  $n_D^{20}$  1,5055. Найдено %: С 80,77; Н 10,70; N 8,72.  $C_{11}H_{17}N$ . Вычислено %: С 80,98; Н 10,43; N 8,59.

ИК-спектр свидетельствует о наличии бензольного кольца с алкильными заместителями в 1,2,4 положениях (803, 838, 1492, 1501, 1618, 3022  $cm^{-1}$ ). Т. пл. пикрата 89—90°.

По данным газожидкостной хроматографии, амин состоит из двух изомеров, соответственно 89% и 11%. Газожидкостная хроматография осуществлена на приборе [8]. Колонка (200 × 0,4  $cm^3$ ) заполнена 4% п. э. г. на рисорбе. Скорость газоносителя (азота) 60 мл/мин,  $t = 105^\circ$ .

Из реакционной смеси выделено также 2,2 г смолы. Найдено %: Н 8,81; 9,09. Из нейтральных продуктов выделено 0,15 г (0,5%) альдегида, состава  $C_9H_{12}O$  с т. кип. 127—128° при 25 мм,  $n_D^{20}$  1,5353. Найдено %: С 78,97; Н 9,08.  $C_9H_{12}O$ . Вычислено %: С 79,41; Н 8,80. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 179—180°. Найдено %: Н 17,80, 17,63.  $C_{13}H_{16}N_4O_4$ . Вычислено %: Н 17,72.

Из перегонной колбы выделено 2,3 г смолы. Найдено %: С 84,73; Н 11,48.

*Окисление амина состава  $C_{11}H_{17}N$ , полученного при воднощелочном расщеплении соли (IIд)*. Окисление проводилось по прописи [5]. Из 4,8 г амина получено 2 г кристаллического вещества, которое после перекристаллизации из водноспиртового раствора (1 : 1) плавится при 117—121°. Найдено %: С 72,03; Н 7,04.  $C_9H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 72,00; Н 6,66. Кислота с т. пл. 117—121° была прокипячена с водой. Основная ее часть, нерастворившаяся в воде, после отделения и сушки имеет т. пл. 130—131°. Согласно литературным данным т. пл. 2,4-диметилбензойной кислоты 132° [9]. Из маточного раствора выделено также незначительное количество кислоты с т. пл. 95—105°.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XLIX. Գիեցային սինթեզի տիպի Երևանի քիմիայի ռեակցիա  
ամոնիումային աղերի ջրահիմնային նեղման ժամանակ

Ս. Թ. Բաբայան, Կ. Մ. Թառնազյան և Գ. Թ. Բաբայան

### Ա մ փ ո փ ու մ

1,5-Օրկ-(հոալկիլամոնիում)-պենտին-2-ի (I) ջրահիմնային ճեղքումը կատարվում է աստիճանաբար, միջանկյալ պենտեն-4-ին-2-ի խումբ պարունակող մոնոամոնիումային աղերի (II) առաջացմամբ [1]:

Ցուլց է տրված նաև, որ 1-դիամինաէթիլ-5-դիմեթիլամինադիբրոմալիլատի ճեղքման երկրորդ փուլում հիմնականում ստացվում է  $C_{12}H_{18}N$  բաղադրությամբ երրորդային ամին: Հետագայում պարզվել է [3], որ վերջինս դիմեթիլ-(3-մեթիլբենզիլ)ամին է, և առաջարկվել է նրա առաջացման ուսակցիալի քիմիզմը:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է այս ուսակցիալի ուսումնասիրությանը՝ II (a—d) աղերի օրինակի վրա: Ուսումնասիրված բոլոր դեպքերում էլ տեղի ունի վերոհիշյալ ուսակցիան, որը հանդես է գալիս տեղակալված N,N-դիալկիլբենզիլամինների առաջացման:

Այս բոլորը մեզ հնարավորություն տվեց անելու հետևյալ եզրակացությունը. չորրորդային ամոնիումային աղերը, որոնք բացի պենտեն-4-ին-2-ի խմբից միաժամանակ պարունակում են նաև ազոտի նկատմամբ β-դիրքում չտեղակալված ալիլային տիպի խմբեր, ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս, մտնում են դիենային սինթեզի տիպի ներմոլեկուլային ուսակցիալի մեջ, որը բերում է դիալկիլդիհիդրոդոնիլոնիումային կոմպլեքսի առաջացման: Վերջինս-β-պոկման կամ մասամբ 1,8-պոկման ուսակցիալի հետևանքով վերածվում է օղակում տեղակալված N,N-դիալկիլբենզիլամինների:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 252 (1965).
2. А. Т. Бабаян, М. Н. Инджикян, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
3. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, ДАН АрмССР, 12, 23 (1966).
4. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, ЖОХ, 9, 685 (1966).
5. S. M. Kantor, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 73, 4128 (1951).
6. Дж. В. Григорян, Н. С. Арутюнян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян, ЖОХ (в печати).
7. Справочник химика, II т., стр. 594. Изд. „Химия“, Москва, 1964 г.
8. С. А. Мелконян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 19, 31 (1966).
9. Справочник химика, II т., стр. 744, Изд. „Химия“, Москва, 1964 г.