

*p*-ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

А. А. ГЕВОРКЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН и С. М. КОСЯН

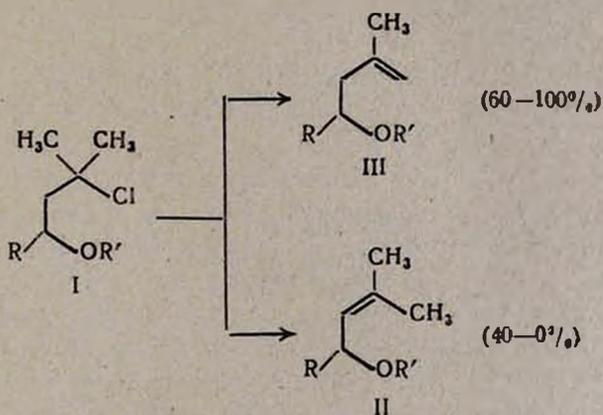
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XII 1977

Показано, что при дегидрохлорировании и дегидратации некоторых  $\gamma$ -хлорэфиров,  $\gamma$ -хлораминов и  $\gamma$ -оксифиров преимущественно получают олефины согласно правилу Гофмана. Полученные результаты объяснены 1,6-содействием электронной пары эфирного атома кислорода и атома азота—*p*-электронным эффектом. Приводятся данные, согласно которым, *p*-электронный эффект—общее явление в органической химии.

Табл. 2, библиографические ссылки 19.

Нами найдено [1], что 2-метил-2-хлор-4-алкоксиалканы (I)—аддукты  $\alpha$ -хлорэфиров с изобутиленом—при дегидрохлорировании преимущественно образуют не эфиры  $\gamma,\gamma$ -диметилаллилового спирта (II), как это можно было ожидать исходя из литературных данных [2,3], а эфиры металлилкарбинолов (III).



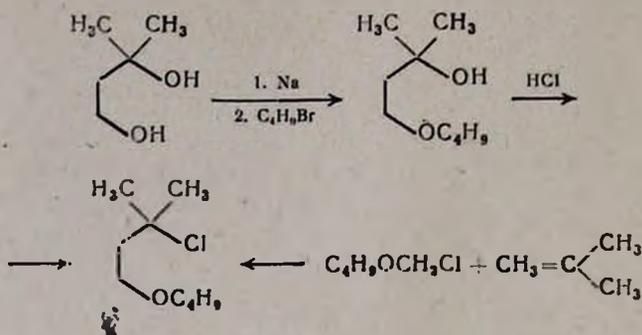
С целью выяснения причины такого направления реакции было исследовано влияние различных структурных факторов на ее региоселективность.

Выяснилось, что аддукты I независимо от разветвления радикала R' в основном образуют продукты гофмановского отщепления (табл. 2). Введение тех же заместителей в  $\alpha$ -положение  $\gamma$ -хлорэфирного фрагмента молекулы приводит к резкому увеличению доли эфиров III (табл. 2).

Одним из возможных объяснений наблюдаемых фактов можно было считать то, что условия E2 реакции (сильное основание, высокая темпе-

ратура), а также стерические затруднения, создаваемые алкильными заместителями, могли способствовать отщеплению по Гофману [2,4]. Поэтому можно было думать, что если бы удалось создать условия реакции E1 и достоверно генерировать третичный карбкатион, то он образует более замещенный олефин—эфир аллилового спирта [ср. 3,4].

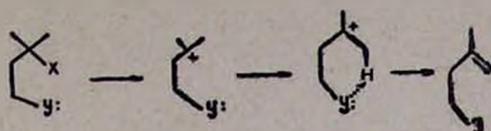
С этой целью был получен 2-метил-4-бутоксипутанол-2, который при взаимодействии с водоотнимающими агентами должен был давать искомый третичный карбкатион. Этот оксиэфир был получен исходя из 2-метилбутандиола-2,4 и бромистого бутила. Его строение подтвердили гидрохлорированием в заведомо известный  $\gamma$ -хлоризоамиловый эфир.



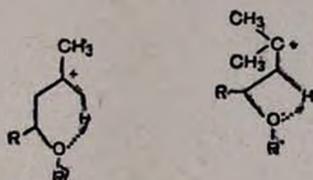
Однако выяснилось, что 2-метил-4-бутоксипутанол-2 под действием серной или *n*-толуолсульфокислот дегидратируется не по правилу Зайцева: 70% получаемой смеси олефинов (ГЖХ), как и при дегидрохлорировании соответствующего  $\gamma$ -хлорэфира, представляет собой эфир металлилкарбинола.

Надо отметить, что  $\gamma$ -оксиэфиры не первые примеры, в которых предполагаемый третичный (вторичный) карбкатион депротонируется по правилу Гофмана. Так, при димеризации изобутилена в присутствии конц. серной кислоты получается смесь 2,4,4-триметилпентена-1 и 2,4,4-триметилпентена-2 в соотношении 80 : 20 [5]. Недавно Смит и сотр. [6] показали, что при ацилировании олефинов также имеет место образование алкенов-1. Причиной тому Смит считает [7] существование циклического механизма, в котором однако, как и в реакциях енового синтеза [8], исключается образование карбкатиона. О других аналогичных примерах см. [9].

Мы предполагаем, что все эти факты имеют общую причину и усматриваем ее в существовании внутримолекулярного содействия депротонированию *p*-электронами. Иначе говоря, допускаем, что имеющиеся в молекуле в определенном удалении доноры *p*-электронов могут играть роль основания по отношению к протону. Учитывая неспособность атомов водорода при углероде образовывать водородную связь, предполагаем, что такое взаимодействие (и проявление *p*-электронного эффекта) возникает по мере того, как удаляется нуклеофугная группа и возникает карбониевый ион, например, по схеме



С этой точки зрения становится понятным, почему в  $\gamma$ -хлорэфирах  $\alpha$ -алкильные заместители, повышающие основность эфирного кислорода и одновременно понижающие кислотность протонов метиленовой группы, способствуют депротонированию по правилу Гофмана. Кроме того, по стерическим соображениям в таких промежуточных частицах должно быть более существенным взаимодействие *p*-электронов эфирного кислорода с метильными, а не метиленовыми протонами.

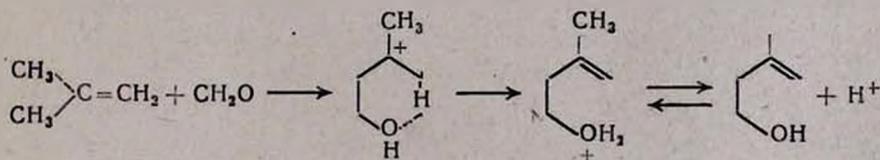


Более выгодное взаимодействие

Менее выгодное взаимодействие

В этой связи следует отметить, что в реакциях фрагментации давно принято *p*-электронное содействие депротонированию [4].

О подобном влиянии в «обычных» молекулах впервые упомянул Прайс в 1946 г. [10]. Для объяснения механизма образования аллилкарбинолов, получающихся в ходе реакции формальдегида с олефинами, он предложил схему, в которой депротонирование промежуточного карбкатиона облегчается внутримолекулярным взаимодействием.



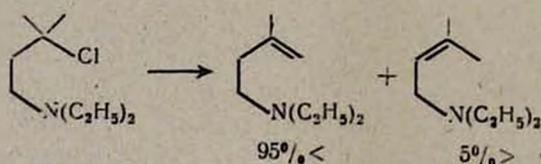
Представление Прайса в последние тридцать лет неоднократно привлекалось для объяснения различных реакций: оно не противоречило полученным экспериментальным данным, хотя и прямых доказательств его реальности никто не имел.

В случае правильности представления о *p*-электронном содействии следовало ожидать, что введение вместо кислорода более основного азота приведет к еще большей доле отщепления по Гофману. Но касающиеся этого вопроса данные литературы отвергали такую идею. Так, Гробом [11] было показано, что  $\gamma$ -хлоризоамилдиметиламин при дегидрохлорировании дает смесь неопредельных аминов (соотношение изомеров не указывается), а из сообщения Бабаян и сотр. [12] видно, что при этом получается один изомер, имеющий прениловое строение. Позднее Гро-

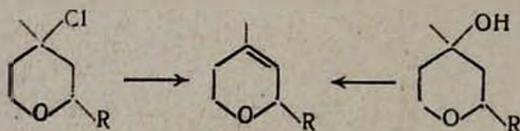
бом и сотр. [13] было показано, что появление в рассматриваемом радикале дополнительных метильных групп приводит к резкому увеличению доли гофмановского отщепления. Хлоралкиламины типа ( $\alpha,\alpha,\gamma$ -триметил- $\gamma$ -хлорбутил)диметиламина при дегидрохлорировании образуют только концевые олефины.

Несмотря на то, что полученные результаты (с учетом собственных данных [11]) можно было объяснить только стерическим влиянием дополнительных метильных групп, Гроб допускал  $p$ -электронное содействие отщеплению со стороны электронной пары атома азота [13]. Правда, вскоре, не заметив кинетического эффекта при дегидрохлорировании соответствующей меченой молекулы, Гроб отказался от идеи  $p$ -электронного содействия депротонированию по 6-членной циклической схеме [14].

В ходе выяснения роли  $p$ -электронов в определении направления отщепления мы заметили, что несмотря на мнение Гроба о невероятности такого взаимодействия, существует формальное соответствие между наличием в молекуле  $p$ -электронных центров и направлением депротонирования карбкатионов [9]. Поэтому, засомневавшись в достоверности данных [11, 12] и выводов [14], мы провели дегидрохлорирование  $\gamma$ -хлоризоамилдиэтиламина. Оказалось, что последний, как и следовало ожидать, дает почти исключительно гофмановский продукт отщепления.



С точки зрения определения факторов, при наличии которых проявляется  $p$ -электронный эффект, определенный интерес представляют данные, полученные нами при дегидрохлорировании 2-алкил-4-метил-4-хлортetraгидропиранов и дегидратации 2-алкил-4-метилтетрагидропиранолов-4 [15]. Эти молекулы, хотя и являются циклическими аналогами  $\gamma$ -хлор- и  $\gamma$ -оксифиров, в отличие от последних реагируют согласно правилу Зайцева.



Возможным объяснением этого факта могло быть то, что в промежуточных карбкатионах, имеющих плоское строение, не может осуществляться взаимодействие  $p$ -электронов кислорода цикла с атомами водорода метильной группы.

Эти данные, очевидно, говорят о том, что при нарушении взаимодействия между  $p$ -электронами и уходящими протонами действие эффекта прекращается.

Хотя приведенные выше доводы и говорят о реальности p-электронного эффекта, кажется не очень вероятным, что в присутствии очень сильных оснований (например, щелочей при дегидрохлорировании) столь слабые основания как p-(или иногда  $\pi$ -) электроны определяют направление депротонирования. Однако в последние годы в литературе появились работы, согласно которым, менее основной реагент может вызывать элиминирование легче, чем более сильное основание. В 1956 г. группой исследователей [16, 17] было показано, что такие слабые основания как тиолат-[16] и галонд-ионы [17] удивительно эффективны в реакциях элиминирования вторичных и третичных галогенидов арилсульфонатов. Оказалось, что фенолтиолат-ион по отношению к трет-бутилхлориду в реакциях отщепления более активен, чем этилат-ион в этаноле, несмотря на то, что последний по основности превосходит фенолтиолат-ион в  $10^{10}$  раз. Еще более показательным является то, что циклогексилтозилат реагирует с тетрабутиламмонийхлоридом лишь несколько медленней, чем с трет-бутилатом калия, хотя термодинамическая основность трет-бутилата калия больше, чем у тетрабутиламмоний хлорида в  $10^{15}$  раз [18]. Эти факты, полученные совершенно независимо и в «чистом» виде на примерах межмолекулярных реакций, говорят о том, что аналогичное внутримолекулярное взаимодействие должно быть не менее, а более вероятным.

### Экспериментальная часть

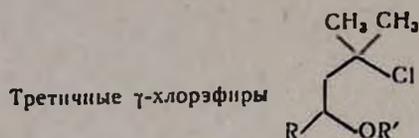
Индивидуальность и идентичность всех синтезированных соединений контролировались ГЖХ на приборе «Хром-4» с катаромером. Разделение эфиров аллилкарбинолов и аллиловых спиртов проводилось на аналитической колонке длиной 2 м с ПЭГ-20М (15%) на хроматоне, а разделение аминов—на колонке длиной 1 м с 5% апиезона и 10% твина на целите. Температура разделения 100—150°, скорость газа-носителя (гелий) 20—40 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе UR-20, ЯМР спектры—в четыреххлористом углероде на приборе «Elmer-Perkin» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внешнего эталона использовался тетраметилсилан

*Получение третичных  $\gamma$ -хлорэфиров.* К 0,1 молю  $\alpha$ -хлорэфира в присутствии каталитического количества свежеплавленного, растертого в порошок хлористого цинка пропускали 0,1 моля изобутилена, поддерживая температуру 20—25°. Реакционную смесь разлагали водой и последовательно промывали слабым раствором поташа и водой. После высушивания над сульфатом магния разгоняли в вакууме. Выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных  $\gamma$ -хлорэфиров приведены в табл. 1.

*Дегидрохлорирование третичных  $\gamma$ -хлорэфиров.* Смесь 0,1 моля  $\gamma$ -хлорэфира и 5,6 г едкого кали в 13,8 г этилового спирта кипятили при перемешивании 7 час. После обычной обработки, экстрагирования и высушивания вещества разгоняли в вакууме.

В приведенных условиях дегидрохлорирования часть третичных  $\gamma$ -хлорэфиров возвращается без изменения или превращается в соответствующие эфиры. При увеличении количества едкого кали выходы олефинов резко увеличиваются.

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. кип., С°/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	С, %		Н, %		Cl, %	
						найдепо	вычислено	найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56	64—65/20	1,4270	0,9180	58,19	58,29	10,30	10,33	21,71	21,58
H	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	89—92/18	1,4260	0,9290	60,27	60,50	10,31	10,64	19,80	19,88
H	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	59	67—68/11	1,4270	0,8450	60,72	60,50	10,37	10,54	19,59	19,88
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	43	42—43/9	1,4275	0,9320	55,40	55,81	10,10	9,97	23,76	23,58
н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	42	69—71/10	1,4290	0,9296	60,66	60,50	10,84	10,64	19,30	19,88
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40	71—73/10	1,4290	0,9143	61,98	62,35	10,52	10,90	18,00	18,44
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	44	80—82/10	1,4320	0,9077	62,37	62,33	10,49	10,90	18,76	18,44
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	53	120—121/11	1,5010	1,0540	67,79	67,76	8,14	8,00	16,93	16,70

В ЯМР спектрах сигналы метиленовых протонов проявляются при 4,6 м. д. ( $\delta$  шкала). Интегральные пики этих протонов соответствуют содержанию эфиров металлалкарбинолов, определяемых хроматографически.

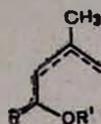
Аналогичная реакция с 4-метил-4-хлортетрагидропираном приводит к смеси 4-метилтетрагидропирана и 4-метилдигидропирана в соотношении 3 : 7, а 2-изопропил-4-метил-4-хлортетрагидропиран дает смесь (ГЖХ) 2-изопропил-4-метилтетрагидропирана, 2-изопропил-4-метил-3,6-дигидро- и 2-изопропил-4-метил-5,6-дигидропиранов в соотношении 1 : 2 : 7 [9].

**2-Метил-4-бутоксипутанол-2.** К перемешиваемой смеси алкоголята 2-метилбутандиола-2,4 (из 2,3 г натрия и 10,4 г 2-метилбутандиола-2,4) в 25 мл бензола по каплям прибавили 13,7г (0,1 моля) бромистого бутила, кипятили 5 час. и после обычной обработки получили 11 г (69%) 2-метил-4-бутоксипутанола-2 (при обработке соляной кислотой превращается в 2-метил-2-хлор-4-бутоксипутан) с т. кип. 82—85°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4297,  $d_4^{20}$  0,9603.

**Дегидратация 2-метил-4-бутоксипутанола-2.** Смесь 8 г (0,05 моля) 2-метил-4-бутоксипутанола-2, 0,5 мл серной кислоты и 30 мл бензола кипятили в колбе с водоотделителем и получили 3,4 г (48%) вещества с т. кип. 50—54°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4245. По данным ГЖХ, оно является смесью бутилметаллилового и бутилпренилового эфиров в соотношении 7 : 3.

Таблица 2

Эфиры металлилкарбинола и γ,γ-диметилаллиловых спиртов



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм.ст.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С. %		Н. %		Соотношение изомеров
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	82	127—128/680	1,4160	0,8060	74,01	74,41	13,22	13,17	60:40
H	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71	63—66/15	1,4220	0,7983	76,28	76,05	12,87	12,67	60:40
H	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	70—75/25	1,4242	0,7138	76,20	76,05	12,95	12,67	53:47
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	30	110—113/655	1,4150	0,7963	73,20	73,60	12,3	12,3	>95:5
н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	50	43—46/8	1,4229	0,8192	76,08	76,05	12,71	12,67	>95:5
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51	46—49/8,5	1,4210	0,8049	76,50	76,92	12,80	12,82	>95:5
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	54	52—54/10	1,4256	0,8069	76,85	76,92	13,00	12,82	>95:5
C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	51	109—114/15	1,5105	0,9844	81,35	81,81	9,13	9,09	>95:5

**Дегидрохлорирование диэтил-γ-хлоризоамиламина.** Смесь 4,44 г (0,025 моля) диэтил-γ-хлоризоамиламина, 4,6 г (0,075 моля) едкого кали и 4,6 г (0,1 моля) этилового спирта кипятили в колбе с обратным холодильником 7 час. Прилили воду для растворения выпавшей соли, отделили органический слой, высушили над сульфатом магния. Разгонкой было получено 2,5 г (71%) вещества с т. кип. 46—47°/10 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4390. Это вещество, по ГЖХ, является смесью диэтил-γ-металлилкарбиниламина и диэтил-γ,γ-диметилаллиламина в соотношении 95:5%. В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 899, 1655 и 3070 см<sup>-1</sup>.

**Ր-էլեկտրոնային էֆեկտը ԳՈԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒԹՅԱՆ**

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱՋՏԱՆ և Ս. Մ. ՔՈՅՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ որոշ γ-քլորեթերների և օքսիեթերների դեհիդրատացման և դեհիդրաքլորացման ժամանակ առավել չափով ստացվում են օլեֆինների շոֆմանի կանոնի համաձայն՝ անկախ ռեակցիայի մեխանիզմից:

Այդ տվյալները բացատրվում են ջրածնի պոկմանը օժանդակող եթերային թթվածնի ատոմի 1,6-ազդեցությամբ՝ Ր-էլեկտրոնային էֆեկտով:

Բերված տվյալները խոսում են այն մասին, որ Ր-էլեկտրոնային էֆեկտը իրենից ներկայացնում է ընդհանուր երևույթ օրգանական քիմիայում:

THE  $p$ -ELECTRON EFFECT IN ELIMINATION REACTIONS

A. A. GUEVORKIAN, G. G. TOKMAJIAN and S. M. KOSSIAN

It has been found that olefins are formed predominantly during the dehydrochlorination and dehydration of some  $\gamma$ -chloroethers,  $\gamma$ -chloroamines and hydroxyethers according to Hofmann's rule. This is explained by the  $p$ -electron effect of the oxygen (or nitrogen) contributing to the proton elimination. The above mentioned  $p$ -electron effect has to be considered as general and important one in organic chemistry.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 30, 10 (1977).
2. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии Изд. «Мир», 1973, гл. 9.
3. Ш. Мамедов, ЖОХ, 27, 1499 (1957); Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Изв. АН СССР, 1962, 1317.
4. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977, гл. 5.
5. R. J. McGubins, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 52, 2547 (1970); J. M. Church, F. C. Whitmore, R. V. Grew, J. Am. Chem. Soc., 56, 176 (1934).
6. W. A. Smith, A. V. Semenovskiy, V. F. Kucherov, T. N. Chernova, M. Z. Krimer, O. B. Lubinskaja, Tetrah. Lett., 1971, 3101; В. А. Смит, А. В. Семеновский, О. В. Любинская, В. Ф. Кучеров, ДАН СССР, 203, 604 (1972).
7. В. А. Смит, ЖВХО, 22, 300 (1977).
8. D. R. Adams, S. P. Bhatnagar, Synthesis, 1977, 661.
9. J. R. Naves, F. Bondervall, Helv. Chim. Acta, 48, 563 (1965); A. T. Blomquist, J. Verdol, C. L. Adams, J. Wollnsky, D. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 79, 4976 (1957); A. T. Blomquist, J. Wollnsky, J. Am. Chem. Soc., 79, 6025 (1957); G. Fodor, J. Tomoskozi, Rev. chim. Acad. Sci. RPR, 7, 835 (1962); G. Lippl, B. Macchina, M. Pannocchia, Gaz, 100, 14 (1970); P. Stapp, J. C. Randall, J. Org. Chem., 35, 2948 (1970), A. Maercker, K. Weber, Ann., 756, 20 (1972); S. A. Ballard, R. T. Holm, P. H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 72, 5734 (1950); С. К. Огородников, Ю. М. Блажин, Хим. пром., 1974, № 2,7; Е. И. Климова, А. И. Абрамов, Н. Д. Антонова, Ю. А. Арбузов, ЖОРХ, 4, 1341 (1969); С. И. Садык-Заде, М. А. Ахмедов, Г. Х. Мамедов, ДАН Аз. ССР, 29 (10), 24 (1974); РЖХ 13Ж, 277 1974; И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, 1962, 255; Н. П. Гамбарян, Ел. М. Рохлина, Ю. В. Зейфман, Изв. АН СССР, 1965, 1466; И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, А. А. Геворкян, Изв. АН СССР, 1968, 1377; Ю. Портнягин, Т. М. Павель, ЖОРХ, 9, 890 (1973); А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, ХГС, 1971, 997; А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, ХГС, 1973, 1143; А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971); А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 30, 165 (1977).
10. Ch. C. Price, Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds, N. Y., 1946, p. 45.
11. С. А. Grob, F. Ostermayer, Helv. Chim. Acta, 45, 1119 (1962); G. A. Grob, F. Ostermayer, W. Rondenbusch, Helv. Chim. Acta, 45, 1675 (1962)
12. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 29, 386 (1959).
13. А. М. Braun, С. Е. Ebner, G. A. Grob, F. A. Jenny, Tetrah. Lett., 1965, 4733.
14. С. А. Grob, Ang. Chem., 81, 543 (1969).

15. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Н. М. Хизанцян, Арм. хим. ж., 30, 743 (1977).
16. P. B. D. de la Mare, C. A. Wernon, J. Chem. Soc., 1956, 41; E. L. Ettel, R. S. Ro, J. Am. Chem. Soc., 79, 5995 (1957).
17. S. Winsteln, D. Darwish, N. J. Holness, J. Am. Chem. Soc., 78, 2915 (1956).
18. P. Beltrame, G. Blale, D. J. Lloyd, A. J. Parker, M. Ruane, S. Winsteln, J. Am. Chem. Soc., 94, 1240 (1972).
19. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).