

THE INTERACTION OF β,γ -UNSATURATED HALIDES WITH HEXAMETHYLTRIAMIDOPHOSPHITE

S. A. ZALINIAN, R. A. KHACHATRIAN and M. G. INJIKIAN

A number of unsaturated phosphonium salts has been synthesized by the interaction of hexamethyltriamidophosphite with β,γ -unsaturated halides. The alkaline hydrolysis of the salt with an allylic group has been realized, as a result of which *bis*(dimethylamino)allylphosphine oxide hydrate and dimethylamine have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. И. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 1031 (1973).
2. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 593 (1974).
3. Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 682 (1974).
4. J. J. Brophy, K. I. Freeman, M. J. Cellagher, J. Chem. Soc., 1968, 2760.
5. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 563 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 639—643 (1983 г.)

УДК 542.947 : 547.233.547.526 : 547.38

ПУТИ СТАБИЛИЗАЦИИ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАРЯДУ С ГРУППОЙ АЛЛИЛЬНОГО ИЛИ ПРОПАРГИЛЬНОГО ТИПА 3-АРИЛ-ПРОПАРГИЛЬНУЮ ГРУППУ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧИ

А. В. АТОМЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 X 1982

Для доказательства промежуточного алленообразования в реакциях циклизации и перегруппировки-расщепления аммониевых солей, содержащих наряду с аллильного или пропаргильного типа группой 3-аллилпропаргильную, изучены превращения бромистых метилметаллиды (3-фенилпропаргил)- (I), диметилды (3-фенилпропаргил)- (II) и диметилметаллиды (3-фенилпропаргил)аммония (III) под действием щелочи. Показано, что соль I в присутствии 0,2 экв водной щелочи при нагревании (90—92°) в течение 5 ч подвергается циклизации (58%) и перегруппировке-расщеплению (28%), что говорит в пользу алленообразования в молекуле соли.

Показано также, что в отсутствие воды при растирании солей II и III с порошком КОН в присутствии незначительного количества метанола образуются лишь продукты стивенсовской перегруппировки (85 и 70%, соответственно).

Библ. ссылок 7.

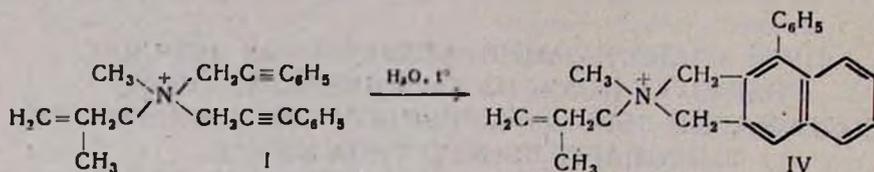
Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пропаргильной или аллильного типа группой 3-алкенил- или 3-арилпропаргильную группу, под действием щелочи в зависимости от строения исходной соли и от условий реакции подвергаются стивенсовской перегруппировке, циклизации или перегруппировке-расщепле-

нию [1—4]. Первой стадией этих реакций является илитообразование. В первом случае илид непосредственно стабилизируется образованием продуктов стивенсоковой перегруппировки. В случае следующих двух реакций предполагается вторая промежуточная стадия перехода илида в соединение с алленовой группировкой [2, 3]. Поскольку промежуточно образующиеся соединения с алленовой группировкой не выделены, мы сочли необходимым доказать их образование химическим путем.

В настоящей работе с этой целью были изучены превращения солей метилметаллилди(3-фенилпропаргил)- (I), диметилди(3-фенилпропаргил)- (II) и диметилметаллил(3-фенилпропаргил)аммония (III).

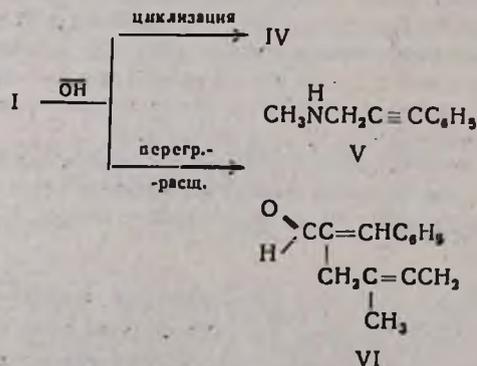
Ранее было показано [3], что диалкилметаллил(3-фенилпропаргил)-аммониевые соли в присутствии каталитических количеств щелочи подвергаются в основном перегруппировке-расщеплению, продукты циклизации не были обнаружены, а перегруппировка-расщепление имела место даже при комнатной температуре при продолжительном стоянии. Известно также, что диалкилди(3-фенилпропаргил)аммониевые соли циклизуются даже в отсутствие основания при 90—92° [5].

Интересно было изучить поведение соли I, содержащей одновременно металлилную и две 3-фенилпропаргильные группы. Показано, что при нагревании водного раствора соли I в отсутствие щелочи образуется продукт циклизации за счет двух 3-фенилпропаргильных групп.



Однако циклизация протекает незначительно, отделить продукт циклизации от исходной соли нам не удалось, его наличие в смеси доказано данными ИК спектров.

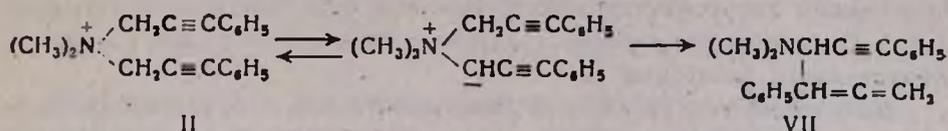
При взаимодействии же соли I с 0,2 г-экв водной щелочи при нагревании (90—92°) в течение 5 ч образуются продукты циклизации (IV) и перегруппировки-расщепления (V, VI) с 58 и 28% выходом, соответственно.



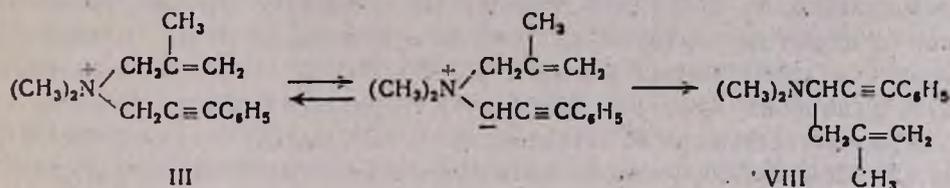
Образование продуктов IV—VI представляется через промежуточное алленообразование в 3-фенилпропаргильной группе соли I.

Ранее спектрофотометрическим методом была изучена кинетика циклизации аммониевых солей, содержащих пропаргильную и 3-фенилпропаргильную группы, а также солей с двумя 3-фенилпропаргильными группами в широком интервале концентраций водных растворов КОН [6, 7]. Полученные кинетические результаты позволили выбрать в качестве лимитирующей для циклизации стадию взаимодействия илида с молекулой воды, приводящую к образованию алленовой группировки. Циклообразование считали быстрой стадией.

Если эти представления верны, то в случае солей, для которых возможны как циклизация, так и перегруппировка Стивенса, в отсутствие воды илид может стабилизироваться, образуя продукты перегруппировки Стивенса. И, действительно, при растирании соли II с порошкообразным КОН в присутствии незначительного количества абсолютного метанола был получен амин VI с выходом 85%, а продукт циклизации не обнаружен.



Соль же III, которая в присутствии водной щелочи подвергается перегруппировке-расщеплению, при растирании с порошкообразным едким кали в присутствии незначительного количества метанола образует амин VIII с выходом 70%.



Тот факт, что порошок едкого кали предотвращает циклизацию соли II и перегруппировку-расщепление соли III, приводя лишь к стивенсовской перегруппировке, говорит, во-первых, об образовании илида в молекуле аммониевой соли, во-вторых, о необходимости наличия воды в реакционной смеси для алленообразования, а также о том, что алленообразование предшествует циклообразованию и перегруппировке-расщеплению.

Экспериментальная часть

Получение хлористого метилметаллилди(3-фенилпропаргил)аммония (I). К ацетонитрильному раствору 1,5 г (0,0058 моля) метилди(3-фенилпропаргил)амин прибавили 1,2 г (0,0116 моля) хлористого металла. После отгонки растворителя под низким давлением соль промыли абс. эфиром. Получено 1,9 г (95%) гигроскопичной соли. Найдено %: Cl 9,87. C₂₃H₂₄ClN. Вычислено %: Cl 10,15. По данным ИК спектра, соединение содержит монозамещенное ароматическое кольцо (710, 770, 1500, 1580, 1595, 3080 см⁻¹), монозамещенную двойную (1640 см⁻¹) и двузамещенную тройную связи (2240 см⁻¹).

Взаимодействие хлористого метилметаллилди(3-фенилпропаргил) аммония (I) с каталитическим количеством едкого кали в водном растворе. К раствору 1,8 г (0,0053 моля) соли I в 2 мл воды добавили 0,5 мл 2 н раствора КОН (0,001 моля), смесь нагревали при 90—92° 5 ч. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, титрованием в эфирном экстракте обнаружили 0,00043 г (8,1%) амина. После подкисления водного раствора хлористоводородной кислотой отогнали воду досуха под низким давлением. Из остатка абс. этанолом экстрагировали органическую соль. Из спиртового раствора эфирным осаждением выделили 1,1 г (58%) хлористого 1-метил-1-металлил-3а,4-фенилдигидробенз(1)индолина с т. пл. 132°. Найдено %: Cl 10,35. C₂₃H₂₄ClN. Вычислено %: Cl 10,15. По данным ИК спектров, соединение содержит ароматическое (1510, 1590, 3170 см⁻¹), орто-замещенное бензольное кольцо (770 см⁻¹); монозамещенную двойную связь (1640 см⁻¹). УФ спектр, λ_{макс}, мμ: 235, 295. Эфирный экстракт подкислили хлористоводородной кислотой. Подщелочиванием хлористоводородного слоя получили следы аминного продукта. В качестве неаминного продукта получили 0,28 г (28%) α-металлилкоричного альдегида [3].

Взаимодействие бромистого диметилди(3-фенилпропаргил) аммония (II) с порошкообразным едким кали. 0,7 г (0,0019 моля) соли II тщательно растерли с 0,33 г (0,006 моля) КОН и добавили 2 мл абс. метанола. Через час реакционную смесь экстрагировали абс. эфиром. После отгонки эфира получили 0,44 г (85%) вязкого N,N-диметил-2-фенил-1-(2'-фенилэтинил)-2,3-бутадиениламина. По данным ТСХ, вещество индивидуальное, R_f 0,46 (Al₂O₃, бензол). По данным ИК спектров, соединение содержит двузамещенную ацетиленовую связь (2190 см⁻¹), монозамещенное ароматическое кольцо (700, 750, 350 см⁻¹), концевую алленовую группировку (850, 900, 2150 см⁻¹), гидрохлорид плавится при 98—100°, размягчается при 55°. Найдено %: N 4,53. C₂₀H₂₁NCl. Вычислено %: N 4,50. Обычной обработкой из реакционного остатка органическую соль не выделяли.

Взаимодействие хлористого диметилметаллил(3-фенилпропаргил) аммония (III) с порошкообразным едким кали. Опыт аналогичен предыдущему. Из 1 г (0,004 моля) соли III получено 0,6 г (70%) диметил-1-металлил(3-фенилпропаргил) амина. Пикрат плавится при 120°, не дает депрессии температуры плавления с известным образцом [3].

ԱՐԻԱՅԻՆ ԿԱՄ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ԽՄԲԵՐԻ ՀԵՏ ՄԵԿՏԵՂ
 3-ԱՐԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
 ԱՂԵՐՈՒՄ ՀԻՄՔԻ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՑ ԳՈՅԱՅԱՍ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
 ԻԼԻԿՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՄԱՆ ՈՐԿԻՆԵՐԸ

Ա. Վ. ԱՅՈՄՅԱՆ, Է. Հ. ԶՈՒԽԱՋՅԱՆ և Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցիկլացման և վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիաներում ալիլային կամ պրոպարգիլային խմբերի հետ մեկտեղ 3-արիլպրոպարգիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերում միջանկյալ ալենազոյացումն ապացուցելու համար ուսումնասիրված են մեթիլմեթալիլդի(3-ֆենիլպրոպարգիլ) (I),

դիմեթիլդի (3-ֆենիլպրոպարգիլ)- (II) և դիմեթիլմեթալիլ (3-ֆենիլպրոպարգիլ)- (III) ամոնիումային աղերի փոխակերպումները հիմքի ազդեցության տակ:

Յույց է տրված, որ I աղը 0,2 գ-էկվ ջրային հիմքի ներկայությամբ, 90—92°-ում տաքացնելիս ենթարկվում է ցիկլացման (58%) և վերախմբավորման-ճեղքման (28%), որը խոսում է ալենագոյացման օգտին:

Յույց է տրված նաև, որ II և III աղերը անշոգ պայմաններում, մեթա-նոլի շնչին քանակությունների ներկայությամբ կծու կալիումի փոշու հետ սրորելիս առաջացնում են միայն ստիվենսյան վերախմբավորման արգասիքներ (85 և 70% համապատասխանարար):

WAYS OF STABILIZATION OF AMMONIUM ILYDES FORMED UNDER THE ACTION OF ALKALIES ON AMMONIUM SALTS CONTAINING 3-ARYLPROPARGYL GROUPS TOGETHER WITH THOSE OF ALLYL AND PROPARGYL

A. V. ATOMIAN, E.-O. CHOUKHAJIAN and A. T. BABAYAN

The conversions of methylmethallyldi(3-phenylpropargyl) (I), dimethyldi(3-phenylpropargyl) (II) and dimethylmethallyl(3-phenylpropargyl) (III) ammonium bromides under the action of alkalies have been studied to prove an intermediate allene-formation in cyclization and rearrangement-cleavage reactions of ammonium salts containing 3-arylpropargyl groups together with those of allyl and propargyl. It has been shown that the ammonium salts of I undergoes cyclization (58%) and rearrangement-cleavage (28%) when heated 5 hours at 90—92°C in the presence of 0.2 gr. equiv. aqueous alkali. This fact is in favour of allene-formation. It has been also shown that the salts of II and III form exclusively Stevens rearrangement products (85- and 70%, respectfully) when triturated with powder potassium hydroxide in the presence of minute-amounts of methanol under non-aqueous conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. С. Ананян, Э. О. Чухаджян, Арм. хим. ж., 22, 894, (1969).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 419 (1970).
3. Э. О. Чухаджян, Г. Л. Гамбурян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 11, 325 (1975).
4. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тазмазян, Э. С. Ананян, ЖОрХ, 2, 1984 (1966).
5. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).
6. А. В. Атомян, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабаян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Изв. АН СССР, 3, 525 (1981).
7. А. В. Атомян, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабаян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. хим. ж., 34, 389 (1981).