

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 547.526+547.651+542.947

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ 4-ХЛОР-2,2-ДИАЛКИЛБЕНЗ (f)-
ИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ИЗ ДИАЛКИЛПРОПАРГИЛ-
(3-ФЕНИЛ-2,3-ДИХЛОРАЛЛИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

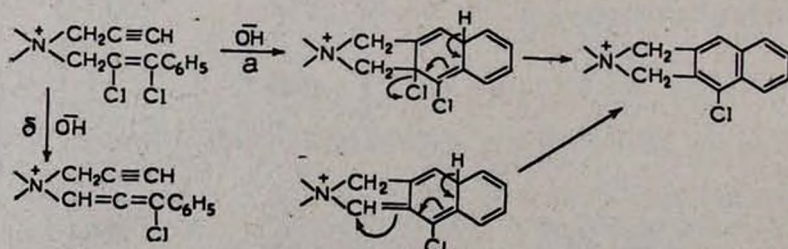
А. В. АТОМЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Арм. ССР

Поступило 28 VI 1984

Ранее [1] было высказано предположение, что в случае циклизации брамистого диэтилаллил (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония циклизации предшествует дегидрохлорирование с образованием α -алленовой группировки. Впоследствии появились сомнения в справедливости этой схемы, т. к. вслед за образованием 3-хлор-1,2-алленовой группировки в исходной соли неминуемо должна была последовать анионизация второго атома хлора в положении 3 в результате нуклеофильного замещения с переносом реакционного центра [2]. Кроме этого, было установлено, что указанная соль циклизуется и в отсутствие щелочи простым нагреванием водного раствора с отгонкой образовавшейся соляной кислоты [3]. В то же время диметилпропаргил (3-фенил-2,3-дихлораллил) аммоний (I) при нагревании его водного раствора не подвергается изменению, а в щелочной среде образует 4-хлор-2,2-диметилбенз (f) изоиндолиниевую соль с количественным выходом [4]. Образование конечного продукта можно было представить схемой 1.

Схема 1.



Направление б) по причине высказанного мы считаем маловероятным. Настоящая статья посвящена выяснению этого вопроса. Нами изучено взаимодействие соли бромистого триметил(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммония (II) и хлористого диметилбензил(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммония (III) с водной щелочью при молярном соотношении соль: КОН 1 : 2, при 26° (табл.).

Таблица

Результаты взаимодействия солей I—III с водной щелочью

Время, ч	Обр. ионный галогид, <i>г-ат</i> на моль исходной смеси		
	I	II	III
1,0	0,53	0,023	0,22
4,0	0,97	0,13	0,73
24,0	0,99* (—)	0,30	1,14* (0,5—0,55)
96,0	—	0,96* (0,5)	

* В скобках приведено число молей выделенного амина на моль исходной соли.

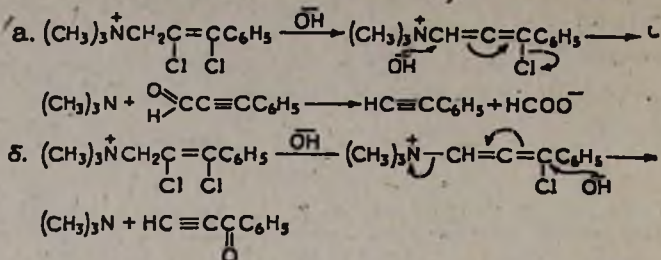
При дальнейшем прибавлении водного раствора КОН и нагревании реакционной смеси при 90—92° количество образовавшегося ионного галогена для соли I, как и следовало ожидать, не увеличивается, и в реакционной смеси не обнаружено даже следов амина. В случае же солей II и III образуется по 2 *г-ат* ионного галогена на 1 моль прореагировавшей соли, а из реакционной смеси выделено соответственно 90% триметиламина и 85% диметилбензиламина. Как видно из таблицы, для солей II и III, в которых исключена возможность циклизации, на моль выделенного амина образуется 2 *г-ат* ионного хлора, при этом указанное соотношение выдерживается в течение реакции. Из таблицы видно также, что ионный галоген в случае соли I по сравнению с солями II и III образуется значительно быстрее. Разницу в скорости депидрохлорирования солей I и II можно было приписать разным электронным эффектам метильной и пропаргильной групп, однако, ионный галоген в случае соли I образуется значительно быстрее и по сравнению с солью III, содержащей бензильную группу, имеющую отрицательный индуктивный эффект [5].

Полученные данные говорят в пользу того, что диметилпропаргил(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммоний (I) в водно-щелочной среде подвергается циклизации с последующей анионизацией β-Cl с образованием 4-хлор-2,2-диметилбенз(f)изоиндолиниевой соли.

Взаимодействие солей II и III с водной щелочью можно представить схемой 2.

Из схемы видно, что минерализация второго атома хлора в случае солей II и III, приводящая к соответствующим третичным аминам, может иметь место за счет нуклеофильной атаки гидроксильного иона по 1-или 3-углеродным атомам 3-фенил-2,3-дихлораллильной группы.

Схема 2.



В результате водно-щелочного расщепления бромистого триметил-(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммония (II) были выделены: триметиламин (90%), фенилацетилен (29%), муравьиная кислота (36%), а также 0,9 г темного порошкообразного вещества, по-видимому, полимера фенилпропиолового альдегида. Фенилацетилен и муравьиная кислота, по-видимому, являются продуктами расщепления фенилпропиолового альдегида, т. к. последний даже при комнатной температуре в присутствии водной щелочи расщепляется; образуя указанные соединения [6]. Титрованием установлено образование 2 г-ат ионного NaI^- на 1 г-моль прореагировавшей соли. Образование указанных неаминных продуктов является хорошим доказательством того, что минерализация второго атома хлора происходит в результате α -нуклеофильной атаки гидроксильным ионом с переносом реакционного центра.

Экспериментальная часть

Общее описание эксперимента. К 0,00329 моля испытуемых солей I—III, растворенных в 12,4 мл воды, добавляют 2,5 мл 2,75 н водного раствора KOH (0,0069 моля). Ионный галоген определен титрометрически. Изучение проводилось в термостате при $t = 26^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ и мольном соотношении соль : KOH 1 : 2. Данные приведены в табл.

Водно-щелочное расщепление бромистого триметил(3-фенил-2,3-дихлораллил)аммония (II). К раствору 3,28 г (0,01 моля) соли II в 2 мл воды добавляют 4 мл 4 н раствора (0,04 моля) KOH и нагревают в термостате при 70° 5 ч, затем при той же температуре под небольшим вакуумом досуха отгоняют воду. Предварительно было показано, что в указанных условиях на 1 г-моль соли II образуется 2 г-ат ионного NaI^- . К системе были присоединены ловушки с титрованной соляной кислотой, обратным титрованием которой установлено образование 0,009 моля (90%) амина. Соответствующей обработкой солянокислого раствора выделен триметиламин. Т. пл. пикрата $213\text{—}214^\circ$, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Экстрагированием эфиром из реакционной смеси выделено 0,3 г (0,00295 моля, 29%) фенилацетилена, который идентифицирован ГЖХ сравнением с известным образцом. Из остатка соответствующей обработкой выделено 0,0036 моля (36%) муравьиной кислоты, дающей положительную реакцию с раствором каломеля. Из реакционной смеси выделено 0,9 г (69%) полимера фенилпропиолового альдегида, не дающего 2,4-динитрофенилгид-

разона. Молекулярный вес, определенный эбулиометрически, оказался равным 1040. Найдено %: С 81,96; Н 6,41. C_9H_6O . Вычислено %: С 83,08; Н 5,61. По данным ИК спектров, полимер содержит бензольное кольцо (710, 760, 1505, 1590, 3040, 3070 cm^{-1}) и двузамещенную тройную связь (2200 cm^{-1}). Титрованием установлено образование 2 *g-at* ионного галогена на 1 моль прореагировавшей соли.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, ДАН Арм. ССР, 48, 1, 54 (1969).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, Р. Б. Минасян, ДАН Арм. ССР, 39, 2, 99 (1964).
3. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Р. П. Бабаян, ЖОрХ, 10, 1638 (1974).
4. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, ЖОрХ, 7, 470 (1970).
5. Справочник химика, 1965 г., т. 3, Изд. «Химия», М.—Л., стр. 954.
6. L. Claiseu, Ber., 31, 1021 (1898).

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 667—668 (1984 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 66.095.14

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXII. СИНТЕЗ БЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Г. О. ТОРОСЯН, С. Л. ПАРАВЯН, А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Алкилированы хлористым бензилом (ХБ) в условиях межфазного катализа бутиловый, гептиловый, дециловый, аллиловый и бензиловый спирты в водно-щелочной среде (или с порошкообразной щелочью) в присутствии каталитических количеств катамина АБ или хлористого триэтилбензиламмония (ТЭБА). В реакционной смеси наряду с алкилированием исходного спирта имеет место гидролиз ХБ с последующим образованием дибензилового эфира (ДБЭ). В отсутствие катализатора образуется небольшое количество продукта алкилирования исходного спирта, гидролиз же ХБ не имеет места. С целью подавления гидролиза и понижения выхода ДБЭ применяли порошок щелочи, инертный растворитель и избыток спирта. Наилучшие результаты получены при использовании порошка щелочи и избытка спирта, но все-таки, наряду с целевым продуктом, образуется до 5—7% ДБЭ, что, вероятно, является следствием присутствия небольшого количества влаги, попадающей в реакционную смесь с катализатором и щелочью.

С целью полного исключения образования ДБЭ использовали обезвоженные порошкообразные едкое кали, едкий натр и обезвоженный катамин АБ или ТЭБА. В этих условиях образуется несимметричный эфир