

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. — Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., Химия, 1982, с. 109.
2. Авт. свид. 986853 (1982), СССР/Мартirosян Г. Г., Саснаускас К. И., Саркизова Ю. С., Гукасян Дж. М., Баландис А. А., Овсепян Э. Б., Вартамян М. В. — Бюлл. изобр., 1982, № 1.
3. Moenke H. — Mineralspectren, Akademie-Verlag, Berlin, 1962, p. 1966.
4. Накамато К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 166.
5. Зинюк Р. Ю., Балыков А. Г., Гавриленко И. Б., Шевяков А. М. — ИК спектроскопия в неорганической технологии. Л., Химия, 1983, с. 141.
6. Сизяков В. М., Корнеев В. И., Андреев В. В. — Повышение качества глинозема и полутной продукции при переработке нефелинов. М., Metallurgiya, 1986, сс. 18, 61.
7. Пашевич Л. А., Бронева В. А., Краус И. П. — Термография продуктов глиноземного производства. М., Metallurgiya, 1983, с. 108.
8. Маквелян М. Г., Ханамирова А. А. — Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван АН АрмССР, 1973, с. 149.
9. Сомия С., Есимура М., Ямадзаки К., Накано Е. — Тайкабуцу, 1980, т. 32, с. 317.
10. Hans Bartl, Neues Sahrbuch — Mineralogie, 1969, p. 494.
11. Conep—Addad, Ducros C., Durtt A., Bertaut E. F., Delapline A. — Ide Phys, 1964, v. 25, p. 478.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 25—48 (1991 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.942.4+542.942.6+542.947+547.235/335+547.38

ХИМИЯ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ. II*

Т. Л. РАЗИНА

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 12 VII 1990

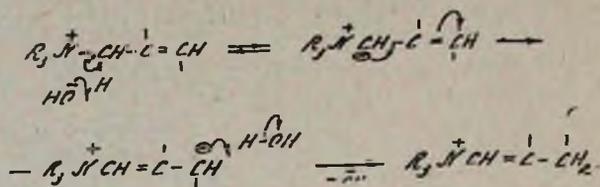
2. Реакции с участием аммониевых илидов

Рассмотренный литературный материал показывает, что аммониевые илиды в основном термодинамически неустойчивы и обладают высокой реакционной способностью, для них характерны лишь реакции, обычные для карбанионов (алкилирование, ацилирование и др.). Поэтому особый интерес представляют те реакции, в которых ключевым фактором является промежуточное илидообразование. Это — реакции перегруппировки-расщепления, 1,4-отщепления, тофмановского расщепления, циклизации и стивенсовской перегруппировки четвертичных солей аммония.

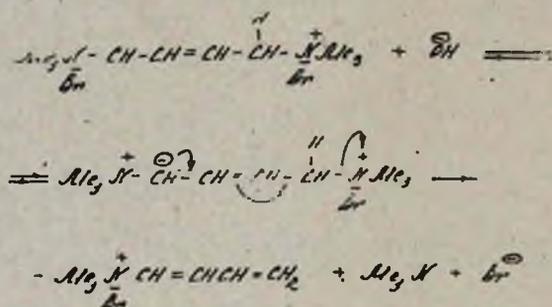
Так, при наличии в аммониевом комплексе 2,3-непредельной и потенциально 1,2-непредельной групп в условиях водно-щелочного рас-

* Первая часть настоящего обзора опубликована в № 10 «Арм. хим. журнала» за 1990 г.

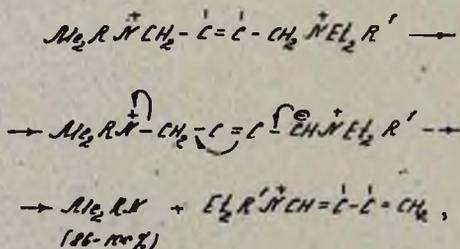
щепления имеет место перегруппировка-расщепление [49]. Поскольку в этом случае изомеризация 2,3-кратной связи в 1,2-положение катализируется щелочью, надо полагать, что первым актом является отрыв протона из α -положения непредельной группы с образованием илида. Далее карбанионный центр перемещается в γ -положение и присоединяет протон [40].



В 1971 г. на основании кинетических исследований 1,4-расщепления дичетвертичных симметричных аммониевых солей с общей 2-алкенильной группой в водных растворах щелочей (KOH, NaOH, LiOH) было сделано предположение о том, что щелочное расщепление происходит через стадию образования карбилида, и стадией, лимитирующей скорость, является его распад [50].



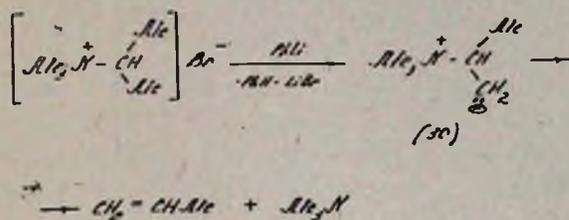
В то же время при расщеплении небимметричных 1,4-бис-аммониевых солей с 2-алкенильной общей группой, независимо от электронных факторов общего непредельного радикала, преимущественно отщепляется третичный амин от аммониевой группы, несущий больший положительный заряд, т. е. решающим фактором в направлении расщепления является не легкость образования илида, а следующая за ним стадия—перенос заряда, приводящая к отщеплению менее основного третичного амина [51].



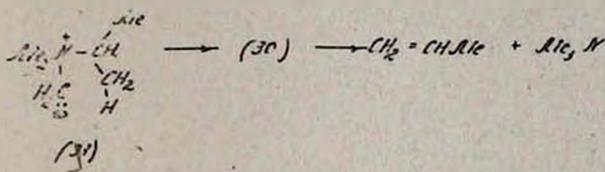
В случае обычных реакций расщепления по Гофману, т. е. при пиролизе четвертичных аммониевых оснований преобладает, как пра-

вило, *транс*- β -отщепление (E2). Однако при взаимодействии четвертичных солей аммония с металлоорганическими соединениями обычно преобладает механизм *цис*- α' , β -элиминирования, включающий образование промежуточного илида [52].

Так, при действии фениллития в эфире на триметилизопропиламонийбромид образуется триметиламин с 80% выходом. Для гофмановского расщепления есть две возможности: 1) под действием фениланиона образование илида (30), дальнейшее превращение которого приводит к углероду с α -ненасыщенной связью и триметиламину.

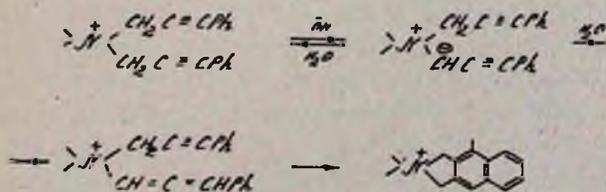


2) образование аммониевого илида (31), который в дальнейшем отрывает протон от β -углеродного атома, приводя к илиду (30).

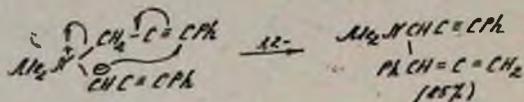


При взаимодействии же диметил(иодметил)изопропиламонийиодида с фениллитием наряду с триметиламинс и пропиленом был получен и иодбензол (71%), что говорит в пользу схемы с первоначальным образованием илида (31), т. е. в пользу α' , β -элиминирования [52].

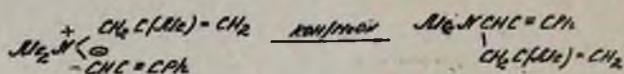
Интересные результаты были получены при изучении поведения диалкилди(γ -фенилпропаргил)аммониевых солей в присутствии каталитических количеств щелочи. Оказалось, что исследуемые соли в условиях реакции циклизуются, превращаясь в соли 5,6-бензизоиндолия [53]. На основании анализа кинетических данных был предложен следующий механизм реакции: в разбавленном растворе гидроокиси в результате ионизации образуется илид, взаимодействие которого с молекулой свободной воды приводит к соединению с алленовой группировкой, и, наконец, в последующей стадии образуется конечный продукт циклизации [54].



Если эти представления верны, то в случае солей, для которых возможны как циклизация, так и перегруппировка Стивенса, в отсутствие воды илид может стабилизироваться, образуя продукт перегруппировки Стивенса. И действительно, при растирании этой же соли с порошкообразным гидроксидом калия в присутствии незначительного количества метанола получается только продукт 3,2-перегруппировки [55].

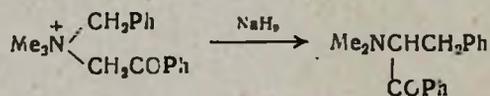


В случае соли, которая под действием водной щелочи подвергается перегруппировке-расщеплению с образованием вторичного аммина и соответствующего альдегида, в отсутствие воды опять образуется лишь продукт 1,2-перегруппировки Стивенса (70%).

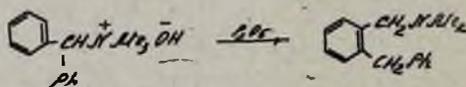


В литературе имеется очень большой материал по внутримолекулярным перегруппировкам четвертичных аммониевых солей разного порядка. Освещение этого вопроса требует специального обзора. Поэтому мы остановимся лишь на нескольких, заслуживающих, на наш взгляд, внимания примерах.

Хорошо известна 1,2-перегруппировка Стивенса, открытая им при попытке восстановления бензилдиметилфениламмония в водном растворе под действием амальгамы натрия [56].



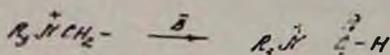
Примером 3,2-перегруппировки является перегруппировка Соммле (о-замещение), открытая при выпаривании гидроксида триметилбензгидриламмония над пентоксидом фосфора на свету [57].



Вообще перегруппировку Соммле можно рассматривать как частный случай перегруппировки Стивенса, когда аллильная система является частью ароматического кольца.

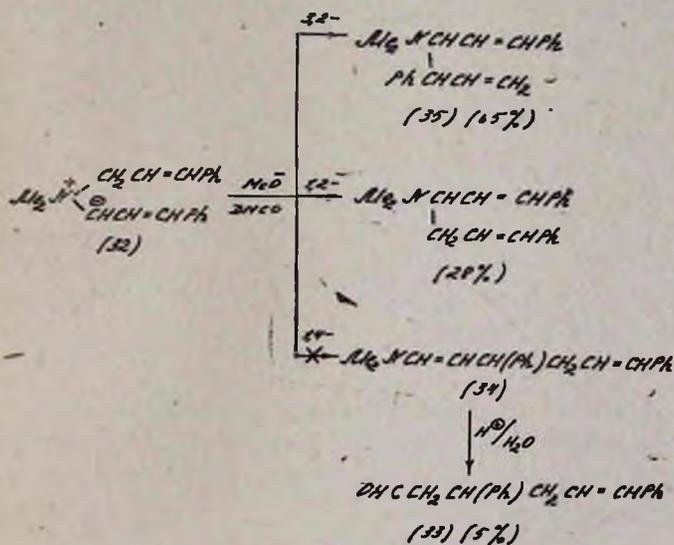
Общим механизмом перегруппировок, связанных с внутренней нейтрализацией положительных и отрицательных зарядов, является непосредственная миграция группы от ониевого азота [8]. Для перегруппировок Стивенса аммониевых солей предложено три альтернативных механизма (диссоциационно-рекомбинационный, сопровождающийся образованием анион-иммниевой пары с последующей рекомбинацией; радикально-парный, сопровождающийся образованием ра-

дикальной пары с последующей рекомбинацией, и внутримолекулярное нуклеофильное замещение (S_Ni), протекающее по циклическому механизму в одну стадию). При этом необходимо отметить, что ключевым фактором для всех предложенных механизмов является первоначальное илитообразование.

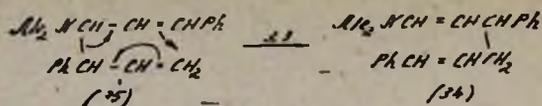


Согласно литературным данным, направление реакции зависит как от легкости образования илида, так и от способности групп к миграции. В свою очередь, на эти оба фактора влияют природа заместителей в группах и алкильного состава у четвертичного азота и условия перегруппировки (растворитель, природа основания, температура). Поэтому довольно трудно выбрать единое направление реакции, и механизм перегруппировки определяется в каждом конкретном случае.

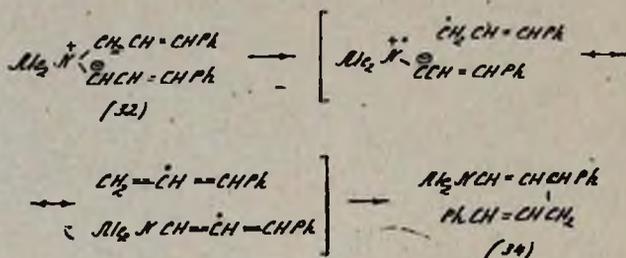
Так, при перегруппировке диаллиламмониевых катионов в апротонной среде при комнатной температуре [8] основным направлением является согласованная 3,2-сигматропная перегруппировка первоначально образованного илида (32).



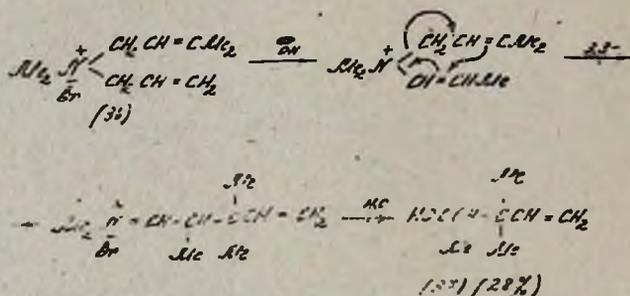
Казалось, что альдегид (33) образуется в результате кислотного гидролиза енамина (34), который, в свою очередь, является продуктом симметрично разрешенной 1,4-сигматропной перегруппировки илида (32). Однако с увеличением температуры до 80—85° и продолжительности реакции выход амина (35) уменьшается (65%—0), а альдегида (33)—увеличивается (5—76%). Поэтому наиболее приемлемой интерпретацией этих результатов является то, что образование енамина (34) представляет последовательность 3,2-сигматропной перегруппировки илида (32) и термической изомеризации 3-диметиламиногекса-1,5-диена (35) по Коупу.



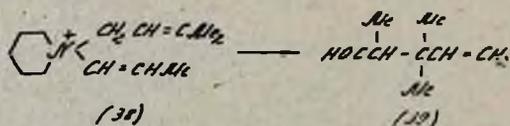
Отдельным опытом показано, что, действительно, амин (35) при 80° подвергается 3,3-перегруппировке с образованием енамина (34) [58]. Не исключается также альтернативный путь через промежуточную радикальную пару.



По-другому ведут себя диаллиламмониевые катионы в протонной среде [49, 59]. Так, при кипячении соли (36) с 50% водным раствором гидроксида натрия [59] единственным выделенным продуктом является альдегид (37), образование которого авторы представляют следующим образом:

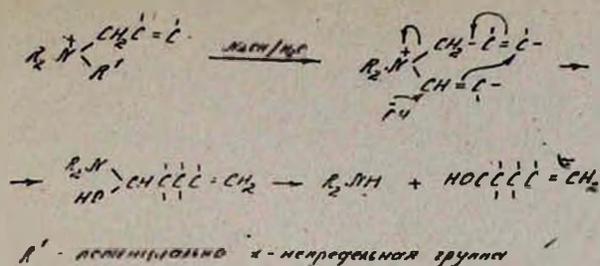


Доказательство возможности этого направления было получено при перегруппировке аналогичных енаммониевых солей. Так, соль (38) при стоянии при комнатной температуре в бензоле дает альдегид (39) с 90% выходом.



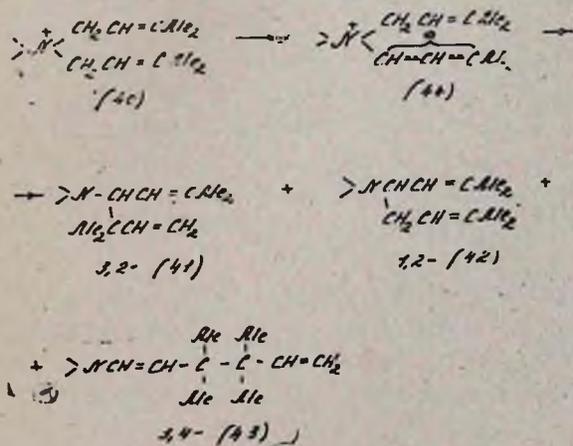
Вообще, подобные 3,3-сигматропные перегруппировки енаммониевых систем хорошо известны [60, 61].

В то же время Бабаян с сотр. получили данные, свидетельствующие в пользу механизма, включающего нуклеофильную атаку аниона по α-углеродному атому 1,2-непредельной группы с последующим шестичленным циклическим переносом электронов [49, 62, 63].



С целью уточнения механизма реакции перегруппировки-расщепления аллил-енаммониевых солей Минкиным и Клецким [64] были проведены при помощи полуэмпирических методов квантовой химии (CNDO/2 и MINDO/3) расчеты распределения электронной плотности в триметилвинил- и триметилэтиламмониевых катионах и рассчитаны пути минимума энергии реакции 3,3-сигматропного сдвига в винилаллилламмониевом катионе, а также продукта α -присоединения к нему гидрид-иона (модель нуклеофильного катализа). Согласно расчетным данным, в основной среде движущей силой реакции является атака нуклеофилом α -положения 1,2-непредельной группы, в результате которой внутримолекулярное С-алкилирование происходит по концертному механизму 3,3-сигматропного сдвига. Таким образом, авторы также предлагают механизм 3,3-сигматропного смещения, но при этом характер внутримолекулярной поляризации (направление электронных смещений), принимается ими противоположным указанному выше.

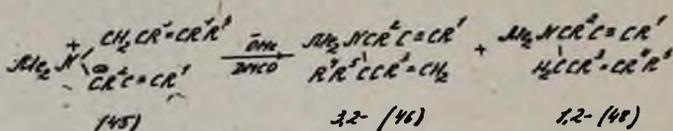
Раутенштраух показал [65], что перегруппировка бис-3,3-диметилаллилламмониевого катиона (40) под действием амида натрия в жидком аммиаке дает смесь аминов (41), (42) и (43) с общим выходом 75—80% и процентным содержанием 72:26:12 при -33° и 87:9:4 при -73° , соответственно, т. е. при более высоких температурах предпочтительнее конкурирующие реакции, ведущие к аминам (42) и (43).



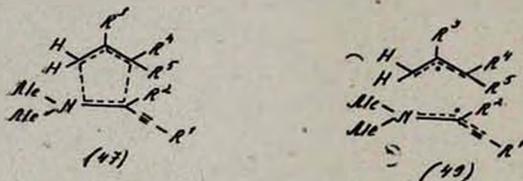
Автор считает, что основной продукт реакции (41) образуется в результате 3,2-сигматропной перегруппировки илида (44), тогда как

амины (42) и (43)—за счет рекомбинации соответствующей радикальной пары. Перегруппировка (40) в более мягких условиях (PhLi в кипящем эфире) привела к целой смеси продуктов, но никаких основных продуктов выделено не было.

Интересные результаты получены при изучении перегруппировки аллилпропиламмониевых катионов [8]. Показано, что в большинстве случаев основным направлением реакции в апротонных растворителях является 3,2-сигматропная перегруппировка первоначально образованного илида (45), ведущая к амину (46). Авторы считают, что данная перегруппировка является согласованным процессом, включающим бисгомоароматическое шестиэлектронное переходное состояние (47).



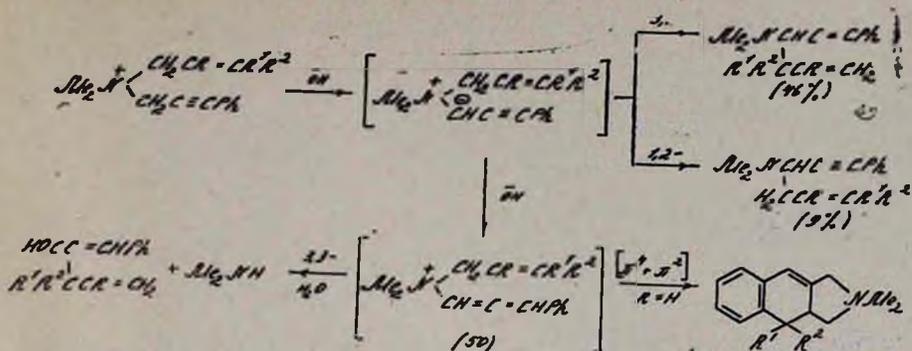
Однако в трех случаях были выделены и продукты 1,2-перегруппировки (48) (7—22%); их образование может быть уже связано либо с согласованно-запрещенным процессом, либо с гомолизом промежуточного илида (45) в радикальную пару (49) с последующей ее рекомбинацией.



Следует отметить, что повышение выходов аминов (48) связано с увеличением размера заместителей R², R⁴ и R⁵. Этот эффект заместителей может быть объяснен стерической дестабилизацией переходного состояния (47) и, наоборот, стабилизацией заместителей радикальной пары (49). Чувствительность отношения 3,2-сигматропных перегруппировок к стерическим эффектам хорошо известна [66].

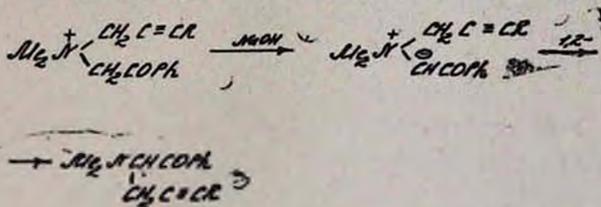
Нужно отметить, что продукты, наблюдаемые при катализируемых основанием перегруппировках аллилпропиламмониевых катионов (45), не содержат продуктов 3,2-сигматропной перегруппировки, включающей участие ацетиленовой связи.

Совсем другие результаты получаются при проведении перегруппировки в протонных растворителях [59; 67, 68]. Аллилпропиламмониевые катионы при кипячении с 50% водным раствором гидроксида натрия дают намного более сложные смеси продуктов.

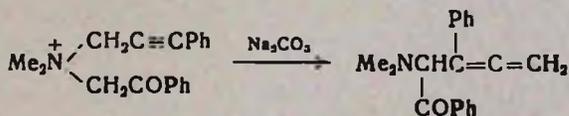


Таким образом, при перегруппировке аллилпропиламмониевых катионов в обоих случаях промежуточным продуктом является илд, который в протонной среде дополнительно изомеризуется до алленовой соли (50) с последующими 3,3-перегруппировкой или $[\pi^4+\pi^2]$ -циклоприсоединением; в противоположность, в апротонной среде такая изомеризация исключается, что приводит лишь к конкуренции между 3,2- и 1,2-перегруппировками.

В рассмотренных случаях пропаргильная группа выступает в роли принимающей, т. е. она образует карбанион. При обработке же диметилпропаргилфенациламмонийбромида водной щелочью получается диметиламинофенацильное соединение, что говорит в пользу образования карбаниона за счет отрыва протона от метиленовой группы фенацила [5].

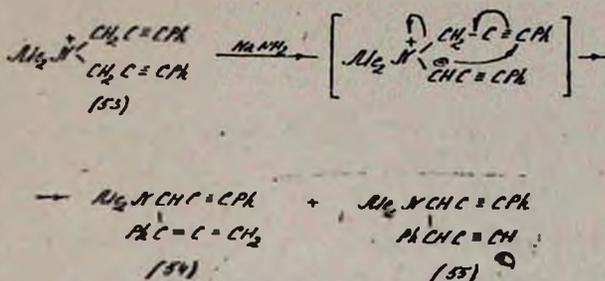


При перегруппировке аналогичной соли в более мягких условиях пропаргильная группа выступает в роли мигрирующей; в результате получается продукт 3,2-перегруппировки [30].

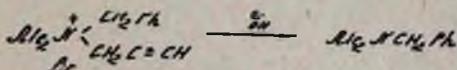


Заслуживает внимания перегруппировка аммониевой соли (51), т. к. в этом случае теоретически возможно образование трех аминов [69].

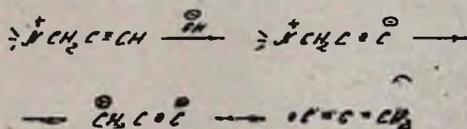
си продукта 3,2-перегруппировки (54) и его изомера (55) [5]. В этом случае пропаргильная группа выступает и как мигрирующая, и как принимающая.



В отличие от соли (53), бензилдиметилпропаргиламмонийбромид в тех же условиях не перегруппировывается вообще [5]. В результате реакции происходит отщепление пропаргильной группы с образованием N,N-бензилдиметиламина.

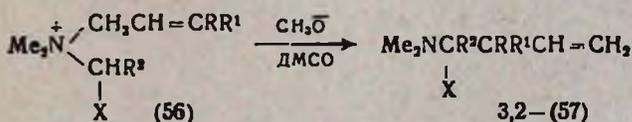


Авторы считают, что такое неожиданное отщепление пропаргильной группы может быть обусловлено образованием карбена в условиях реакции.



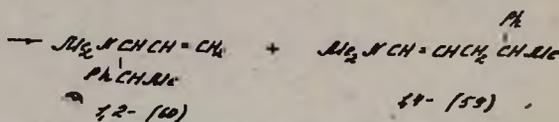
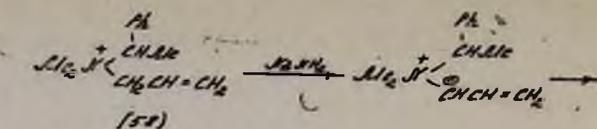
Однако поймать карбен в виде циклопропанового производного не удалось из-за нерастворимости исходной соли в инертных растворителях.

Согласно литературным данным, основным направлением перегруппировки карбонилстабилизированных катионов (56) в апротонной среде является 3,2-сигматропная перегруппировка (57) [3, 4, 73].

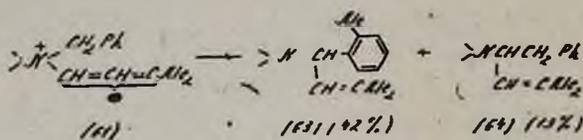


X = C₆H₅, COMe, CO₂Et и др.

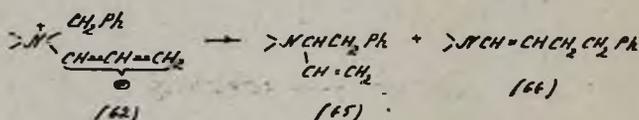
В то же время аллилбензиламмониевый катион (58) под действием амида натрия в жидком аммиаке образует уже за счет аллильного аниона продукты 1,4—(59) и 1,2—(60) перегруппировок с преобладанием последней [9].



Заслуживает внимания факт, что структурно похожие илиды (61) и (62) реагируют по-разному [65]. Взаимодействие илида (61) с аммиаком натрия в кипящем аммиаке приводит к продукту перегруппировки Соммле (63) вместе с побочным продуктом 1,2-перегруппировки Стивенса (64).

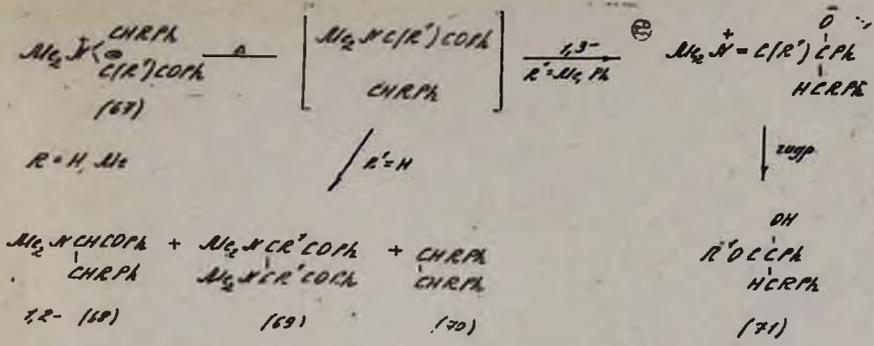


В тех же условиях основной реакцией илида (62) является 1,2-, а побочной—1,4-перегруппировка, приводящая к продуктам (65) и (66), соответственно.

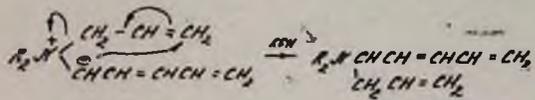


Такое различие авторы объясняют присутствием (или отсутствием) метильных заместителей в γ -положении аллильной группы, которые, по всей видимости, изменяют кислотность α -метиленовых водородов аллильной системы в исходных солях и распределение зарядов в аллильных анионах (61) и (62).

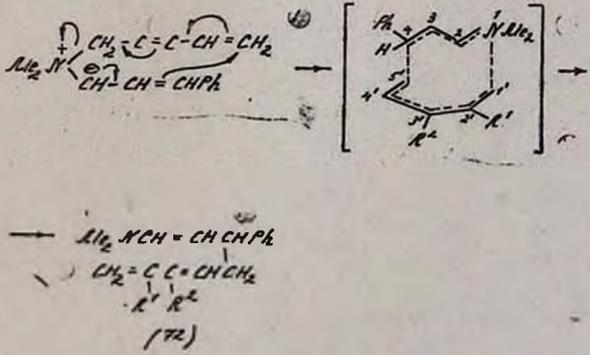
Термическая перегруппировка ацилстабилизированных аммониевых илидов (67, $R^1 = \text{H}$) приводит к трем продуктам, получающимся в результате как внутри- (1,2-) (68), так и межмолекулярного радикального спаривания (69) и (70) [28, 74]. Введение же заместителя в С-2 положение диметиламинофенацильного фрагмента ($R^1 = \text{Me}$, Ph) препятствует 1,2-спариванию, поэтому дополнительно образуется и продукт конкурирующей 1,3-перегруппировки (71) [75, 76].



Интересные данные были получены при изучении перегруппировки аммониевых солей, сочетающих аллильную и 2,4-пентадиенильную группу. Так, Бабаян с сотр. показали, что при смешении аллилпентадиениламмониевых солей с порошком гидроксида калия с последующим добавлением нескольких капель метанола образуются продукты стивенсовской перегруппировки илида, полученного за счет диенильного фрагмента [77].

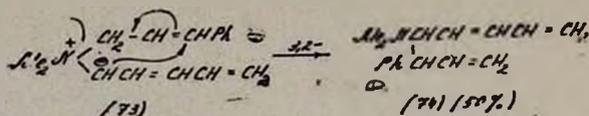


Оллис же при изучении перегруппировки аналогичной 3-фенилаллилпентадиениламмониевой соли под действием метилата натрия в ДМСО при комнатной температуре выделил соединение (72), которое, по мнению автора, образуется в результате анионной 5,4-сигма-тропной перегруппировки, проходящей через 9-центровое 10-электронное переходное состояние [78]. В этом случае ирид должен образоваться при отрыве протона от метиленовой группы аллильной системы, а пентадиенильная группа должна иметь *цис*-2,4-диенильный фрагмент, дающий лучшее орбитальное перекрывание в переходном состоянии.



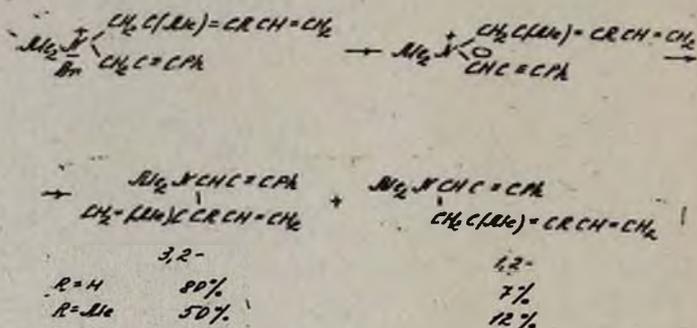
Интересно отметить, что при перегруппировке аммониевых солей, содержащих 2-метил- или 2,3-диметил-2,4-пентадиенильный фрагмент, основным продуктом реакции является продукт 5,4-перегруппировки [78]. В случае же незамещенной 2,4-пентадиенильной группы основ-

ным направлением реакции является 3,2-сигматропная перегруппировка илида (73). Предполагается, что при этом протоны метиленовой группы пентадиенильного фрагмента более кислые, илид (73) образуется легче и немедленно перегруппировывается в амин (74).



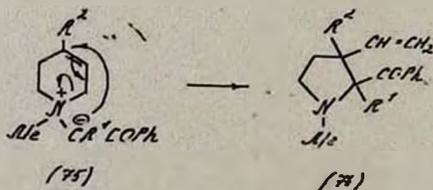
Метильные заместители, наоборот, уменьшают кислотность пентадиенильного фрагмента, поэтому протоны отрываются предпочтительно от аллильной группы.

Катализируемая основанием перегруппировка диметил(3-фенилпропин-2-ил) (2,4-пентадиенил) аммонийбромида дает в качестве основного продукта продукт 3,2-перегруппировки, и нет никаких следов продукта 5,4-перегруппировки [78].



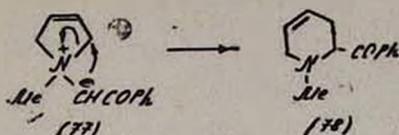
Во всех рассмотренных примерах катализируемая основанием перегруппировка аммониевых систем включает образование илида как промежуточного продукта, который обычно быстро перегруппировывается даже при низких температурах. В последнее время появился целый ряд сообщений о перегруппировках устойчивых аммониевых илидов.

Так, тетрагидропиридиновые илиды (75) перегруппировываются в кипящем бензоле, давая соответствующие *цис*-2-бензоил-3-винилпирролидины (76), что соответствует механизму согласованной 3,2-перегруппировки [79].

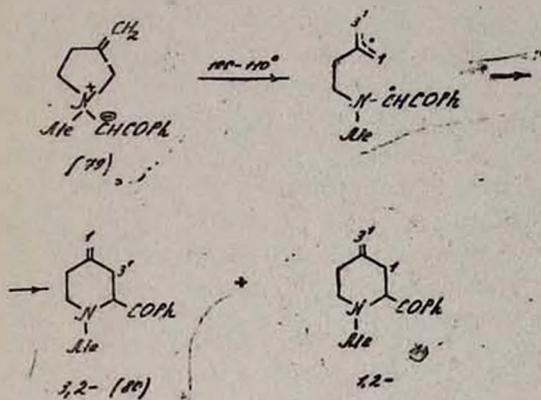


В свою очередь, пирролидининовый илид (77) перегруппировывается в тех же условиях с образованием только производного тетрагидропиридина (78)—продукта 1,2-перегруппировки [79]; образованию

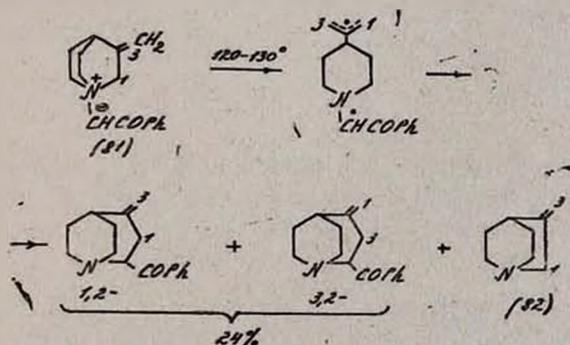
продукта 3,2-перегруппировки, очевидно, препятствует напряжению в требуемом [2.1.1] бициклическом переходном состоянии [45].



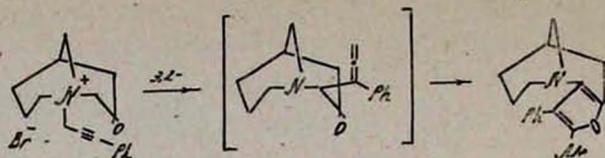
Устойчивый кристаллический ирид с экзометиленовой группой (79) перегруппировывается при нагревании, давая предпочтительно продукт 3,2-перегруппировки (80); авторы предлагают радикально-парный механизм реакции [46].



Бициклический ирид (81) при нагревании дает продукты 1,2- и 3,2-перегруппировок (67:33) с низким общим выходом (24%). Соотношение продуктов перегруппировки определялось методом меченых атомов по 3'[46]. Основным продуктом реакции является аминный продукт расщепления (82) (56%).

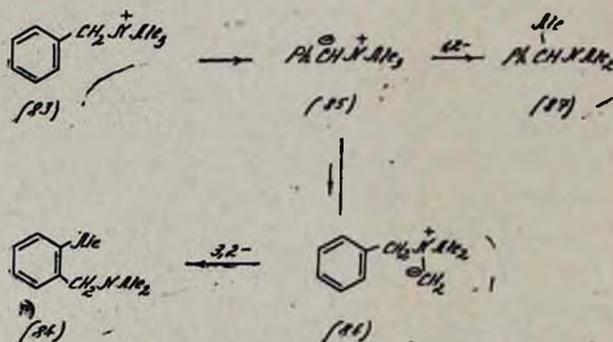


Перегруппировка бициклических пропиниламмониевых солей проходит через промежуточное алленообразование [30, 80]. Так, при обработке гидридом натрия в ДМСО при комнатной температуре азабицикло [3.3.1]нонановая система дает фурановое производное с количественным выходом.

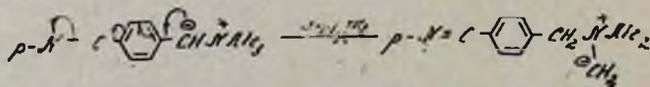


Особый интерес представляют аммониевые системы, в которых возможна конкуренция между перегруппировками Стивенса (1,2-) и Соммле (3,2-). В зависимости от структуры аммониевого комплекса и условий проведения реакции может преобладать то или иное направление [66]. Так, бензилтриметиламмониевая соль (83) как под действием амида натрия (калия) в жидком аммиаке при -33° [81], так и при взаимодействии с метилсульфинилкарбанионом в ДМСО при $15-65^\circ$ [82] образует продукт перегруппировки Соммле (84). Прекрасным доказательством существования бензилида (85) является обработка соли (83) амидом калия в жидком аммиаке при -80° с последующим добавлением бензофенона [81].

Однако в апротонных растворителях при использовании в качестве основания органолитиевых реагентов превращение бензилида (85) в метилд (86) замедляется. Поэтому в результате реакции образуется и продукт перегруппировки Стивенса (87). Например, та же соль (83) реагирует с бутиллитием в гексане при $25-30^\circ$, давая 21—30% амина (87) и 35—45% амина (84), а с фениллитием—главным образом, образуя продукт (87) [82].

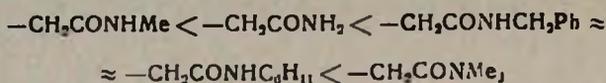


В то же время *p*-цианобензиламмониевая соль не перегруппировывается вообще. Предполагается, что бензилд так стабилизирован цианогруппой, что требуемый для перегруппировки метилд не образуется [3].

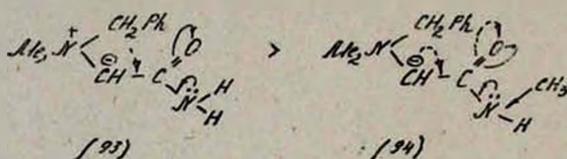


Сравнительно недавно опубликовано интересное сообщение японских авторов, в котором показано, что в зависимости от условий реакции бензилдиметил[(триорганосилил)метил]аммониевые соли (88) перегруппировываются по-разному [83]. Так, взаимодействие аммониевой соли (88) с амидом натрия в жидком аммиаке дает два про-

Оказалось, что доля продукта 1,2-перегруппировки в смеси увеличивается (7 → 65%) в ряду.

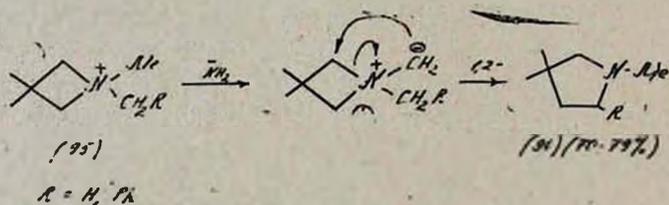


Как видно из приведенного ряда, соль с метилзамещенной амидометильной группой имеет большую склонность к 3,2-перегруппировке Соммле, чем ее незамещенный аналог, что можно связать с большей склонностью к перегруппировке аммониевого илида (93) по сравнению с илидом (94).

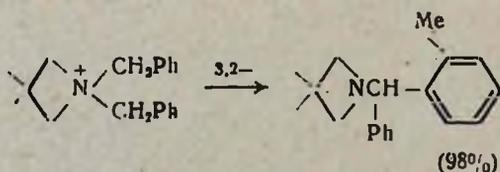


В свою очередь, известно, что более стабильные илиды при конкуренции перегруппировок Стивенса и Соммле подвергаются первой [84]. Дальнейшее же возрастание доли продукта перегруппировки Стивенса в смеси связано со стерическими затруднениями, вызываемыми заместителями у амидного атома азота.

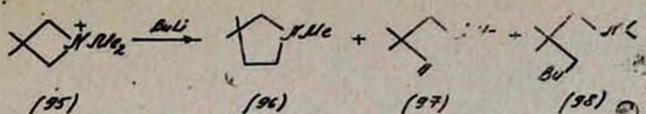
Заслуживает внимания перегруппировка гетероциклических аммониевых солей с маленькими кольцами. Так, азетидиновая соль (95) при обработке амидами щелочных металлов в жидком аммиаке дает в качестве основного продукт 1,2-перегруппировки (96), т. е. перегруппировка сопровождается расширением кольца [3].



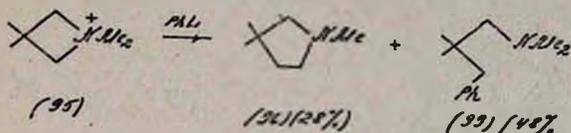
Аналогичная дибензильная соль в этих же условиях дает только продукт 3,2-перегруппировки Соммле без расширения кольца [3].



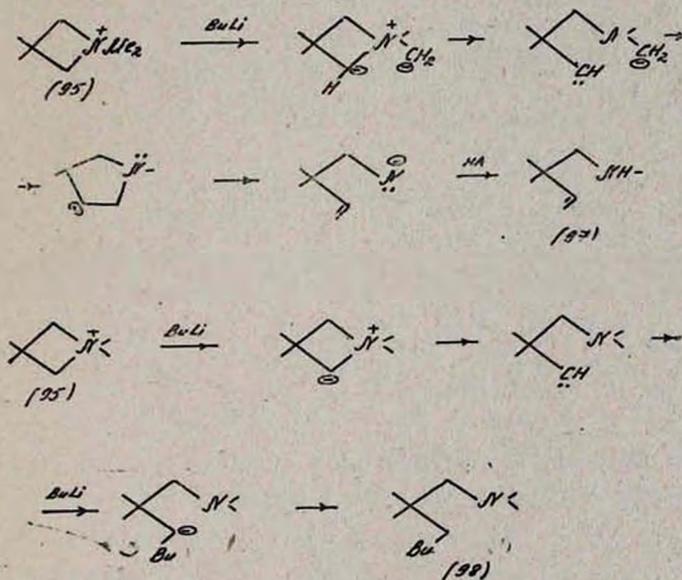
При взаимодействии же дибутильной соли с бутиллитием в диэтиловом эфире получается смесь изомеров (96—98) с общим выходом 80% и процентным соотношением 40 : 33 : 23, соответственно [85].



Когда используется менее основный, но более нуклеофильный реагент—фениллитий, азетидиновая соль (95) дает только пирролидин (96) и 1-диметиламино-2,2-диметил-3-фенилпропан (99) [85].



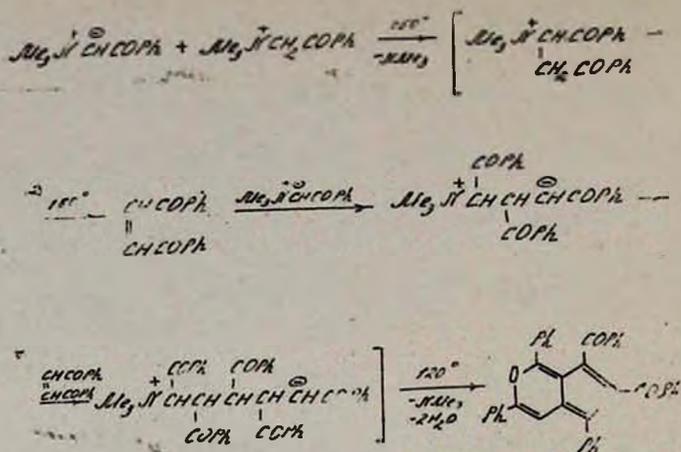
Авторы представляют образование 3,3-диметил-4-метиламино-1-бутена (97) и 1-диметиламино-2,2-диметилгептана (98) весьма оригинально. Механизм включает образование карбониевого илида, раскрытие кольца до карбенового карбаниона с последующими превращениями уже самого карбена.



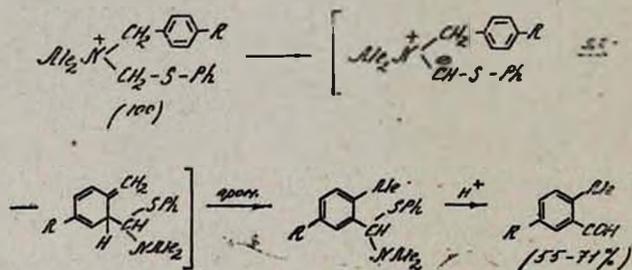
3. Применение аммониевых илидов

Рассмотренный материал показывает, как интересен и многообразен мир илидов. Поэтому реакции илидов и их перегруппировки привлекают все большее внимание исследователей различного профиля с целью синтеза новых соединений с ценной гаммой свойств.

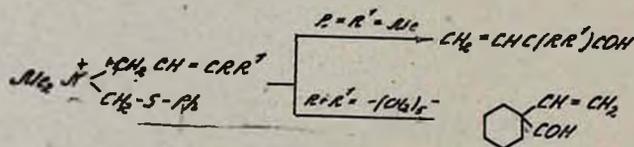
Так, полученный в результате термического разложения триметилфенациламмонийгидроксида 6,7-добензоил-1,3,5-трифенилциклопента[с]пиран является первым примером таких гетероатомных систем [86].



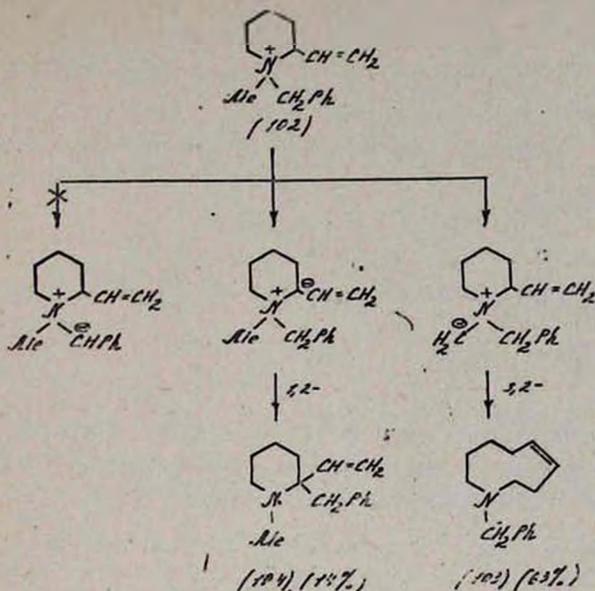
Михелот с сотр. предложили оригинальный метод получения ароматических альдегидов 3,2-сигматропной перегруппировкой бензиламмониевых солей (100). Так, при взаимодействии трет-бутилата калия в ТГФ (или ДМФА) с солью (100) образуется аммониевый илид (101), отрицательный заряд которого близок к атому серы. Этот илид быстро перегруппировывается в аминотиокеталь, гидролиз которого в кислой среде приводит к альдегиду [87].



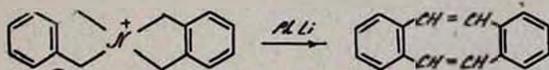
В свою очередь, перегруппировка аналогичных алиламмониевых солей приводит к β,γ-ненасыщенным альдегидам.



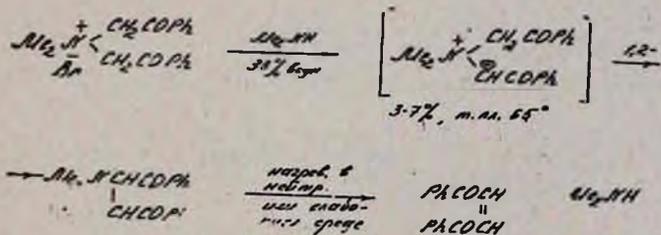
Приемлемым методом синтеза 8-, 9-, 10 и 12-членных макрогетероциклов является расширение кольца N-гетероциклов 3,2-сигматропной перегруппировкой соответствующих четвертичных аммониевых солей [88, 89]. Так, при обработке соли (102) ди(изо-пропил)амидом лития в ТГФ при -20° в токе азота образуется 9-членный гетероцикл (103) вместе с небольшим количеством его изомера (104) (14%). Удивительно отсутствие продукта, который должен бы образоваться при перегруппировке бензилида [89].



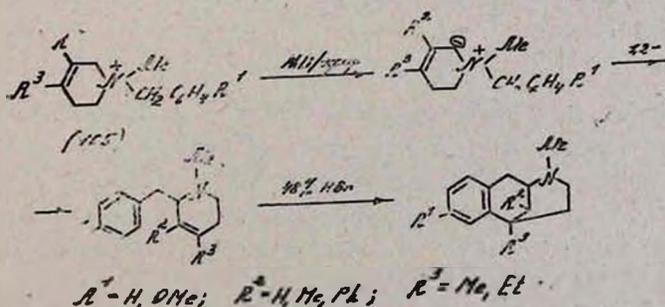
Сочетая перегруппировку Стивенса и расщепление по Гофману, Физер и сотр. получили 1,2,5,6-добензоциклооктатетраен—один из представителей циклополиеновых систем [90]. В литературе достигнуто много примеров получения подобных соединений [91, 92].



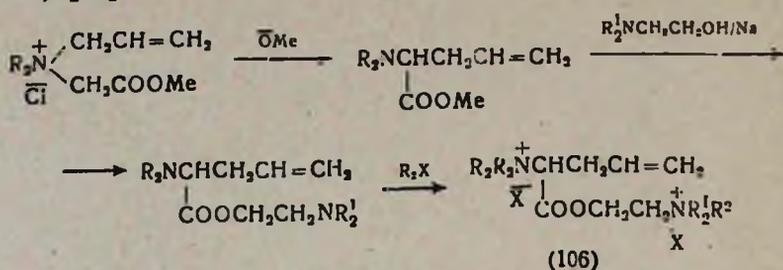
Хефф и Кронке использовали стивенсовскую перегруппировку в синтезе дибензоилэтиленов [93]; при этом им удалось выделить в небольших количествах промежуточный ирид.



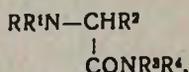
Синтез анальгетиков, родственных морфину, был осуществлен на базе тетрагидропиридиниевых солей (105) [94].



Морфиноподобными свойствами могут обладать вещества, имеющие совершенно разные химические структуры. Так, была выявлена анальгезирующая активность у некоторых производных ацетилхоллина (106) [95].

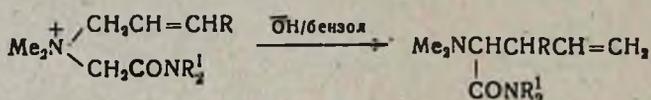


При лечении различных форм эпилепсии, дискенизии и нарушений памяти применяются препараты, содержащие в качестве активного ингредиента производные глицинамида—

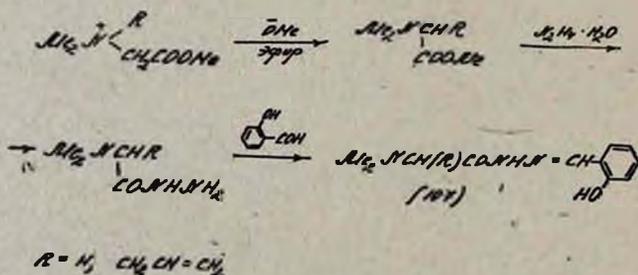


где R—R⁴=H, алкил, фенил, ацил, бензоил и др. [96].

Перегруппировкой Стивенса четвертичных аммониевых солей, сочетающих аллильного типа группу с различными амидометильными группами, был получен целый ряд амидов непредельных α-диалкиламинокарбоновых кислот, некоторые из которых, согласно фармакологическим исследованиям, относятся к центральнодействующим веществам с седативными свойствами [97].



Интересными свойствами обладают производные N-(α-диметиламиноацил)гидразонов салицилового альдегида (107) [98].



Оказалось, что полученные соединения взаимодействуют с трехвалентным золотом как восстановители, образуя при этом интенсивно окрашенные в красно-фиолетовый цвет растворы. Интенсивность окраски очень устойчива и прямо пропорциональна концентрации золота, что дает возможность количественного определения золота в рудах фотометрическим методом.

В последние годы очень интенсивно развиваются работы по изучению перегруппировки Стивенса аммониевых систем, проводимые под руководством акад. А. Т. Бабаян. В результате разработан ряд удобных методов синтеза эфиров непредельных α -диалкиламиномонов и -дикарбоновых кислот, кетонов, нитрилов, производных малоновой и N,N-диалкиласпарагиновой кислот, циклопентена, циклопентенона, нафталина и др. [33, 99—105].

Л И Т Е Р А Т У Р А

49. Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Туманян Л. Р. — ДАН АрмССР, 1963, т. 36, № 2, с. 95.
50. Бабаян А. Т., Винник М. И., Почикян А. Х., Чобанян П. С. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 2, с. 295.
51. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 722.
52. Wittig G., Polster R. — Ann. Chlm., 1956, B. 599, S. 13.
53. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О. — ДАН АрмССР, 1971, т. 52, № 5, с. 281.
54. Атомян А. В., Чуркина Н. П., Кислина И. С., Винник М. И., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 398.
55. Атомян А. В., Чухаджян Э. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 34, № 10, с. 639.
56. Stevens T. S., Greigton E. M., Gordon A. B., Nicol M. M. — J. Chem. Soc., 1928 p. 3193.
57. Sommelet M. — Comp. Rend., 1937, v. 205, p. 56.
58. Jemison R. W., Ollis W. D., Sutherland J., Tannock J. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, p. 1462.
59. Laird T., Ollis W. D., Sutherland J. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, p. 1477.
60. Elkik E. — Bull. Soc. Chem. France, 1969, № 3, p. 903.
61. Hill R. K., Khatri H. N. — Tetrah. Lett., 1978, № 45, p. 4337.
62. Babayan A. T., Indjikyuan M. H. — Tetrah., 1964, v. 20, № 8, p. 1371.
63. Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. II, с. 2442.
64. Клецкий М. Е., Минкин В. И., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 10, с. 2045.
65. Rautenstrauch V. — Helv. Chlm. Acta, 1972, v. 55, Fasc. 6, s. 2233.
66. Wittig G. — Bull. Soc. Chlm. France, 1971, № 5, p. 1921.
67. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Абрамян И. А. — ДАН АрмССР, 1969, т. 48, № 1, с. 54.
68. Авт. свид. 281474. (1969), СССР/Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Абрамян И. А., Бабаян А. Т. — Бюлл. изобр., 1970, № 29.
69. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 581.
70. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 1881.
71. Iwai J., Hirzoka T. — Chlm. Pharmac. Bull., 1963, v. 11, № 5, p. 638.
72. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О. — ДАН АрмССР, 1971, т. 52, № 5, с. 281.
73. Jemison R. W., Laird T., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, p. 1450.
74. Chantrapromma K., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1978, № 15, p. 670.
75. Chantrapromma K., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1983, p. 1049.
76. Chantrapromma K., Ollis W. D., Sutherland J. O. — J. Chem. Comm., 1978, № 15, p. 672.

77. Тагмазян К. Ц., Карапетян Л. П., Бабалян А. Т.—ЖОРХ, 1974, т. 10, вып. 4, с. 740.
78. Laird T., Ollis W. D., Sutherland J. O.—J. Chem. Soc., Perkin I, 1930, p. 2033.
79. Mogeswaran S., Ollis W. D., Sutherland J. O.—J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1973, № 18, p. 656.
80. Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtraranonh Y.—J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1973, № 18, p. 657.
81. Putterbaugh W. H., Hauser Ch. R.—J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 6, p. 1105.
82. Klein K. P., Hauser Ch. R.—J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 12, p. 4276.
83. Sato Y., Yagi Y., Koto M.—J. Org. Chem., 1960, v. 45, № 4, p. 613.
84. Кочарян С. Т., Карапетян В. Е., Бабалян А. Т.—ЖОРХ, 1985, т. 21, вып. 1, с. 56.
85. Wills M., Wills J., Collen L., Butler B., Porter J.—J. Org. Chem., 1980, v. 45, № 12, p. 2439.
86. Harley-Mason J., Harrison Ch. P.—J. Chem. Soc., 1963, p. 4872.
87. Michelot D., Lerne R., Huynh C., Jyulla S.—Bull. Soc. Chem. France, 1976, № 9—10, p. 1482.
88. Vedejs E., Hagen J. P., Rcach B. L., Spear K. L.—J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 6, p. 1185.
89. Vedejs E., Arco M., Rowell D., Renda J., Slinger S. P.—J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 25, p. 4831.
90. Fieser L. F., Pechet M. M.—J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 12, p. 2577.
91. Wittig G., Mangold R., Telletschin G.—Lieb. Ann., 1948, B. 560, s. 112, 116.
92. Wittig G., Koenig G., Clauss K.—Lieb. Ann., 1955, B. 593, s. 127.
93. Heffe W., Kröhnke F.—Ber., 1956, B. 89, № 3, s. 822.
94. Fry E. H., May E. L.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 7, p. 2592.
95. Разина Т. Л., Кочарян С. Т., Марукян Т. Х., Галоян А. А., Бабалян А. Т.—Хим. фарм. ж., 1983, № 8, с. 916.
96. Заявка Франции 2451913 (1980). Ropissci R., Gillet C.—РЖХ, 1982, 2 09 П.
97. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабалян А. Т., Закс А. С., Капитоненко Т. А.—Хим.-фарм. ж., 1987, № 8, с. 953.
98. Вартанян В. С., Разина Т. Л., Гукасян М. М., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 284.
99. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М.—ДАН АрмССР, 1974, т. 58, № 2, с. 100.
100. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 416.
101. Восканян В. С., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 327.
102. Авт. свид. 732249 (1979), СССР/Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабалян А. Т.—Бюлл. изобр., 1980, № 17.
103. Кочарян С. Т., Карапетян В. Е., Паносян Г. А., Бабалян А. Т.—ЖОРХ, 1983, т. 19, вып. 2, с. 332.
104. Карапетян В. Е., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т.—ЖОРХ, 1985, т. 21, вып. 1, с. 52.
105. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 456.