

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921 + 547.333.4

К ВОПРОСУ ВЫЯСНЕНИЯ МЕХАНИЗМА ПЕРЕГРУППИРОВКИ- РАСЩЕПЛЕНИЯ ВИНИЛАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Дж. В. ГРИГОРЯН, С. Л. ДАВТЯН и А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН

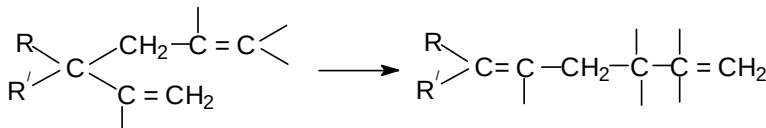
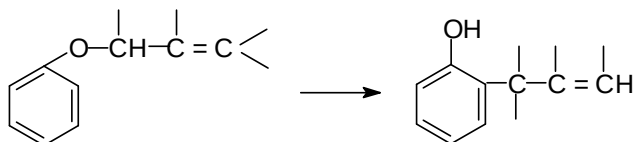
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 X 2006

Получены экспериментальные данные в пользу того, что сигматропная перегруппировка аллилвиниламмониевых солей, образующихся из β-бромэтильных аналогов под действием фтористого калия, металлического натрия или водной щелочи, носит чисто внутримолекулярный характер.

Библ. ссылок 5.

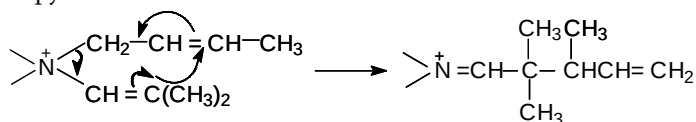
А.Т.Бабаян с сотр. (1) и Бранноком (2) независимо была открыта сигматропная перегруппировка винилаллиламмониевых солей, получившая впоследствии название 3-аза перегруппировки Коупа и являющаяся по сути одной из разновидностей перегруппировки Клайзена винилаллиловых эфиров.



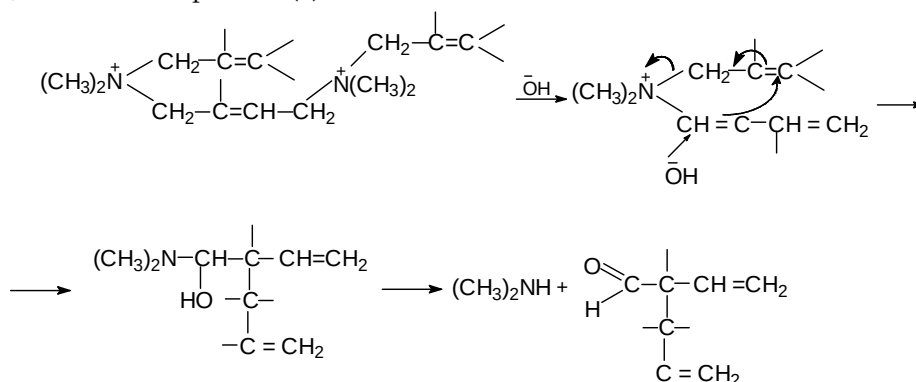
R и R' – электроноакцепторные группы

Позднее в литературе появились многочисленные примеры перегруппировки Коупа как в четвертичных солях аммония, так и в аллилвиниламинах. Было установлено, что она намного легче протекает в солях, в аминах же облегчается кислотами Льюиса.

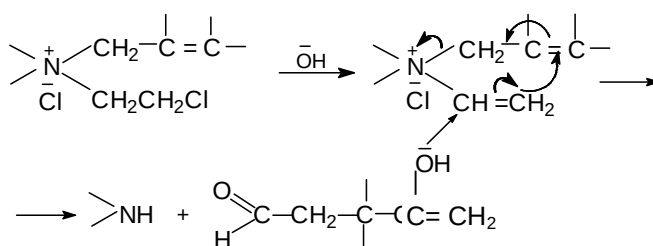
Для указанной перегруппировки Бранноком была предложена схема шестичленного циклического переноса, включающая перемещение электронных пар от аллильной группы к ониевому азоту и от последнего к винильной группе.



А.Т.Бабаян с сотр. перегруппировка, открытая на примере щелочного расщепления диаммониевых солей с 1,4-бутен-2-иленовым общим радикалом и боковыми аллильными группами, рассматривалась как нуклеофильное замещение с переносом реакционного центра в промежуточно образовавшейся аллил-1,3-бутадиенильной соли, сопровождающееся шестичленным циклическим переносом(1).

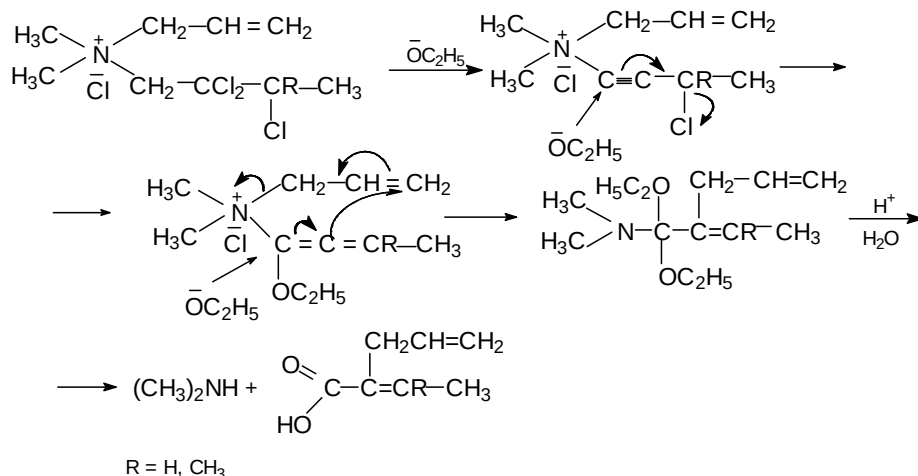


Аналогичный механизм был предложен для щелочного расщепления аллил-2-хлорэтиламмониевых солей и их аналогов, также приводящих к образованию продуктов перегруппировки-расщепления (3).

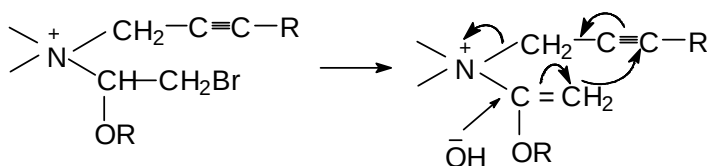


Доводы, приводимые авторами в пользу предложенного механизма, вызывают некоторые сомнения. Установленный химизм минерализации хлора

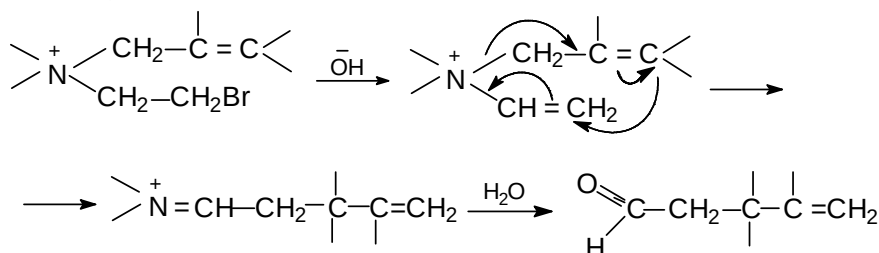
в полихлоралкиламмониевых солях, приводимый в пользу α -нуклеофильной атаки, на наш взгляд, не имеет отношения к механизму реакции перегруппировки-расщепления. Он свидетельствует только об облегчающем действии электроноакцепторного аммонийного заместителя на нуклеофильное замещение хлора с переносом реакционного центра (4).



Против второго довода авторов об участии в реакции перегруппировки-расщепления α -ацетиленовой группировки можно возразить, что известно участие последней в перегруппировке Клайзена и ими же осуществлены примеры перегруппировки аммониевых солей с мигрирующей группой пропаргильного типа.



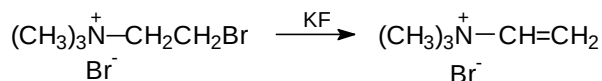
Нам казалось, что и в случае изученных А.Т.Бабаян с сотр. аммониевых солей с потенциальной винильной группой промежуточно образующиеся соединения с $\alpha(\beta$ -непредельной группой перегруппировываются внутримолекулярно без внешнего воздействия по схеме:



Отметим, что приведенное направление перемещения электронного облака нам кажется более вероятным, чем приводимое Бранноком, особенно

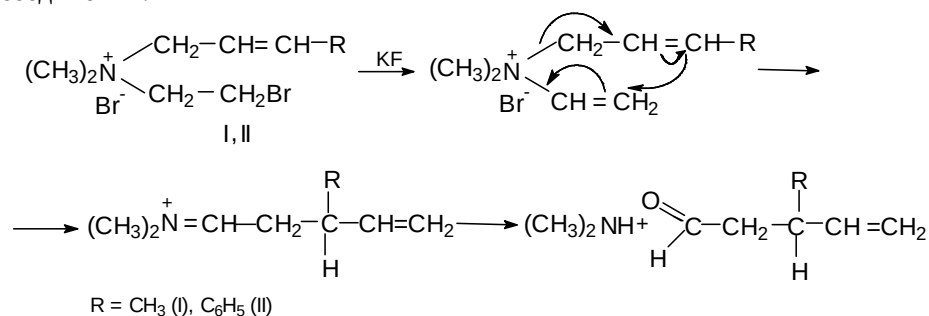
если учесть, что ониевые группировки сильно истощают электронами ароматическое кольцо и являются ориентантами второго рода.

Для выяснения правильности механизма, предложенного А.Т.Бабаян и М.Г.Инджикян с сотр., мы воспользовались полученными нами данными по легкому дегидробромированию триметил-β-бромэтиламмоний бромида под действием фтористого калия, приводящему к винильной соли почти с количественным выходом [5].



Проведенные исследования по взаимодействию аллил-β-бромэтиламмониевых солей I и II со фтористым калием полностью подтвердили наше предположение о внутримолекулярном характере реакции перегруппировки-расщепления.

Реакции проводились 2-часовым нагреванием в ДМСО при 90-95°C. По окончании реакции реакционная смесь обрабатывалась водой и экстрагировалась эфиром. Эфирный раствор обрабатывался сернокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. В обоих случаях были выделены 2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов, образовавшихся в результате перегруппировки с выходами 41 и 33%, соответственно. Строение их установлено на основании данных ЯМР ¹H. Температуры плавления оказались идентичными с температурами плавления соединений, ранее полученных А.Т.Бабаян с сотр. при щелочном расщеплении тех же аммониевых соединений.

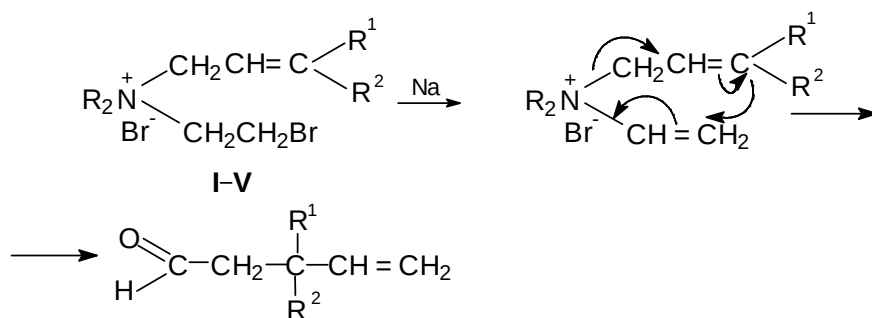


Дальнейшее подтверждение наших взглядов мы получили при изучении взаимодействия аммониевых солей I, II и их аналогов III-V с металлическим натрием в абс. ацетонитриле, диоксане и ДМСО при 60-80°C.

Взаимодействие соли I с тройным мольным количеством металлического натрия в абс. ДМСО при 70°C в течение 2 ч после обработки водой, экстрагирования эфиром и добавления сернокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина привело к образованию 2,4-динитрофенилгидразона 3-метилпентен-4-аля с выходом (50), идентичного, по данным ЯМР ¹H и температуре плавления, с полученным в опыте со фтористым калием.

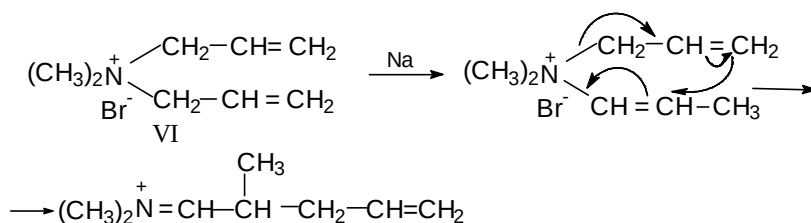
Поскольку вызывало сомнение, не получается ли альдегид под действием едкого натра, образующегося при обработке водой, специально

поставленным опытом было установлено, что расщепление в этих условиях не имеет места.



III, $R = \text{CH}_3$, $R^1 = R^2 = \text{H}$; IV, $R = \text{CH}_3$, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; V, $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

Нами было осуществлено также взаимодействие с металлическим натрием бромистого диметилдиаллиламмония VI при 70-80 °С, участие которого в перегруппировке происходит после прототропной изомеризации. В этом случае также имело место протекание перегруппировки, выход продукта – 2-метилпентен-4-аля, составил 44%.



Данные, свидетельствующие в пользу внутримолекулярного характера реакции перегруппировки-расщепления, были получены нами и при изучении взаимодействия эквимольных количеств бромистой соли диметил(3-метилбутен-2-ил)аммония IV и едкого натра в 80% метанольно-водном растворе при комнатной температуре.

Определением ионного галоида в растворе установлено, что дегидробромирование происходит на 78%. Выход продукта перегруппировки – 3,3-диметилпентен-4-аля, составил 79%. Приведенные цифры однозначно свидетельствуют об образовании продукта перегруппировки без внешнего воздействия.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре "Varian-Mercury-300" с рабочей частотой 300,077 МГц в CD_3OD или $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, относительно ТМС. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике "Voetius" с наблюдательным устройством "PHMK-0,5".

Исходные аммониевые соли синтезированы из соответствующих аминов и галогенидов в абсолютном эфире.

Взаимодействие диметилкротил(β-бромэтил)аммоний бромида (I) со фтористым калием. Смесь 2,87 г (0,01 моля) четвертичной аммониевой соли и 1,74 г (0,03 моля) сухого фтористого калия в 10 мл абсолютного диметилсульфоксида при интенсивном перемешивании нагревали при 90-95°C в течение 3 ч. Реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром. В эфире титрованием обнаружили 0,00148 моля (14,8%) амина, пикрат которого плавится при 155-156°C и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина. Из эфирного экстракта количественным осаждением сернокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получили 1,16 г (40,6%) 2,4-динитрофенилгидразона 3-метилпентен-4-оля с т.пл. 82-84°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Из водного слоя осторожным подщелочением и экстрагированием эфиром получили 0,0027 моля (27,0%) диметиламина с т.пл. пикрата 155°C. Суммарный выход диметиламина 0,00418 моля (41,8%).

Взаимодействие диметилциннамил(β-бромэтил)аммоний бромида (II) со фтористым калием. Опыт проводили аналогично предыдущему с той разницей, что реакционную смесь нагревали в течение 2 ч. Из 2,10 г (0,006 моля) исследуемой соли в 6 мл абсолютного диметилсульфоксида и 3,48 г (0,018 моля) сухого фтористого калия получили 0,675 г (33,3%) 2,4-динитрофенилгидразона с т.пл. 89-99 °C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном 3-фенилпентен-4-оля.

Спектр ЯМР ^1H : 2,80-3,00 (2H, м, $-\text{CH}_2-$), 3,70 [1H, м, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 5,00 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,95 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7,00-7,40 (5H, м, C_6H_5), 7,85 (1H, д, $^3\text{J}=9,5$, 6-H Ar), 7,95 (1H, т, $^3\text{J}=6,6$, N=CH), 8,25 (1H, д, д, $^3\text{J}=9,5$, $^4\text{J}=2,6$, 5-H Ar), 8,95 (1H, д, $^4\text{J}=2,6$, 3-H Ar), 11,30 (1H, с, NH).

Титрованием в эфирном экстракте обнаружили 0,00204 моля (38,0%) диметиламина с т.пл. пикрата 155-156°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие диметилкротил(β-бромэтил)аммоний бромида (I) с металлическим натрием. К раствору 2,87 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл абсолютного диметилсульфоксида при интенсивном перемешивании добавляли 0,69 г (0,03 моля) мелко нарезанного металлического натрия. Через 15 мин началась экзотермическая реакция. После окончания экзотермической реакции реакционную смесь нагревали при 70°C в течение 2 ч. Затем из реакционной смеси тщательно удаляли непрореагировавший натрий, добавляли воду и экстрагировали эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружили 0,0064 моля (64,0%) амина, пикрат которого плавится при 155-156°C и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина. К небольшой часим эфирного экстракта добавляли сернокислый раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Получили 1,68 г (60,3%) 2,4-динитрофенилгидразона с т.пл. 102-103°C, не дававшего депрессии

температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном 3-метилпентен-4-оля. После отгонки эфира получили диметил(3-метилпентадиен-1,4-ил)амин с т.кип. 130-132°/650 мм, n_D^{20} 1,4435.

Взаимодействие диметилциннамил(β-бромэтил)аммоний бромида (II) с металлическим натрием. Опыт проводили аналогично предыдущему с той разницей, что после окончания экзотермической реакции реакцию смесь нагревали при 90°C в течение 3,0 ч. Из 3,49 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл диметилсульфоксида и 0,575 г (0,025 моля) металлического натрия получили 1,496 г (44,0%) 2,4-динитрофенилгидразона 3-фенилпентен-4-оля с т.пл. 98-99°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Данные спектра ЯМР ^1H совпадают с приведенными в опыте со фтористым калием. Из водного слоя подщелочением и экстрагированием эфиром получили 0,00347 моля (34,7%) диметиламина с т.пл. 155°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие диметилаллил(β-бромэтил)аммоний бромида (III) с металлическим натрием. Опыт проводили аналогично предыдущему с той разницей, что после окончания экзотермической реакции реакцию смесь нагревали при 60-65°C в течение 2,5 ч. Обычной обработкой выделили 0,40 г (54,0%) продукта кротоновой конденсации пентен-4-оля с т.кип. 200-202°/650 мм, n_D^{20} 1,4825, и т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 109-110°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

В эфирном отгоне обнаружили 0,00664 моля (66,4%) диметиламина, т.пл. пикрата 155-156°C.

В водном слое титрованием обнаружили 0,01892 моля ионного брома, следовательно, дегидробромирование прошло на 89,2%.

В аналогично проведенном опыте в абсолютном диоксане выход альдегида составил 52,0%, т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 109-110°C. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в диметилсульфоксиде.

Взаимодействие диметил (3-метилбутен-2-ил)(β-бромэтил)аммоний бромида (IV) с металлическим натрием. Смесь 3,03 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл абсолютного диметилсульфоксида при интенсивном перемешивании добавляли 0,69 г (0,03 моля) мелко нарезанного металлического натрия. Экзотермии не наблюдалось. При нагревании при 90°C началась бурная реакция. После окончания реакцию смесь нагревали при 80°C в течение 2 ч. После удаления из реакционной среды непрореагировавшего натрия добавляли воду и эфир. После высушивания и отгонки эфира получили 1,10 г (79,1%) диметил(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)амин (ГЖХ) с т.кип. 133-134° /680 мм, n_D^{20} 1,4430. Т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110°C. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Спектр ЯМР ^1H : 1,15 (6H, с, 2CH_3), 2,30 (2H, д, $^3J = 6,6$, $-\text{CH}_2-\text{C}$), 5,00 (2H, д, д, $^2J = 3,3$, $^3J = 10,6$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,85 (1H, д, д, $^3J_{\text{цис}} = 9,5$, $^3J_{\text{транс}} = 11,0$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7,85 (1H, д, $^3J = 9,5$, 6-H Ar), 7,95 (1H, т, $^3J = 6,6$, $\text{N}=\text{CH}$), 8,25 (1H, д, д, $^3J = 9,5$, $^4J = 2,6$, 5-H Ar), 8,95 (1H, д, $^4J = 2,6$, 3-H Ar), 11,40 (1H, с, NH).

В аналогично проведенном опыте в абсолютном диоксане выход диметил(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)амина 1,0 г (71,9%). С раствором пикриновой кислоты дает пикрат с т.пл. 155-156°C, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина.

Взаимодействие диэтил(3-метилбутен-2-ил)(α -бромэтил)аммоний бромида (V) с металлическим натрием. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 3,29 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл диметилсульфоксида и 0,69 г (0,003 моля) металлического натрия получили 1,10 г (65,9%) диэтил(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)амина с т.кип. 103°/60 мм, n_D^{20} 1,4349, т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110-111°C.

В аналогично проведенном опыте в абсолютном диоксане выход диэтил(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)амина 0,8 г (47,9%), т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110-112°C.

Взаимодействие диметилдиаллиламмоний бромида (VI) с металлическим натрием. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 2,06 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл диметилсульфоксида и 0,69 г (0,003 моля) металлического натрия после обычной обработки получили 0,55 г (44,2%) диметил(2-метилпентадиен-1,4-ил)амина с т.кип. 36-37° / 26 мм, n_D^{20} 1,4565, т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 97-98°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Спектр ЯМР ^1H : 1,20 (3H, д, $^3J = 7,1$, CH_3), 2,20-2,40 (2H, м, $-\text{CH}_2-\text{C}$, стереоизомер), 2,60 (1H, м, CHCH_3), 5,00 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,80 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7,85 (1H, д, $^3J = 9,5$, 6-H Ar), 7,95 (1H, т, $^3J = 6,5$, $\text{N}=\text{CH}$), 8,25 (1H, д, д, $^3J = 9,5$, $^4J = 2,6$, 5-H Ar), 8,95 (1H, д, $^4J = 2,6$, 3-H Ar), 11,30 (1H, с, NH).

Взаимодействие эквимольных количеств метанольного раствора диметил(3-метилбутен-2-ил)-2-бромэтиламмоний бромида (IV) и водно-спиртового раствора едкого натра. К 3,0 г (0,098 моля) диметил(3-метилбутен-2-ил)-2-бромэтиламмоний бромида, растворенного в 250 мл метанола, добавляли 98 мл (0,098 моля) 80% метанольного раствора едкого натра. Смесь оставляли на ночь в колбе с притертой колбой. На следующий день титрованием пробы обнаружили 0,176 г-ат ионного галогенида. Следовательно, в процессе реакции образовалось 0,795 г-ат (78,0%) ионного брома на моль исходной соли.

Осаждением серноокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина из метанольного раствора получили 0,0724 моля (79,0%) 2,4-динитрофенилгидразона 3,3-диметилпентен-4-оля, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Данные спектра ЯМР ^1H совпадают с вышеприведенными.

Найдено, %: N 19,68. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: N 19,17.

Из реакционной смеси удаляли растворитель, титрованием нашли 0,0012 моля (12,0%) свободного амина. Остаток после отгонки растворителя подщелачивали и экстрагировали эфиром. Эфирный слой отделяли. Титрованием в нем обнаружили 0,0065 моля (65,0%) диметиламина с т.пл. пикрата 155°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

ՎԻՆԻԼԱԼԻԱՄՈՆԻՈՒՄՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ-ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ստացված են փորձնական տվյալներ հոգուտ այն բանի, որ կալիումի ֆտորիդի, մետաղական նատրիումի կամ ջրային հիմքի ազդեցությամբ β-բրոմէթիլամոնիումային աղերից առաջացող վինիլալիլամոնիումային աղերի սիգմատրոպ վերախմբավորումը կրում է զուտ ներմուկեկույաբ բնույթ:

ABOUT MECHANISM OF REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF VINYLALLYLAMMONIUM SALTS

J. V. GRIGORYAN, S. L. DAVTYAN and A. Kh. GYULNAZARYAN

Experimental data testifying intramolecular character of sigmatropic rearrangement of generated from β-bromoethylallylammonium salts under the action of potassium fluoride, metal sodium or aqueous alkali vinylallylammonium ones are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабалян А.Т., Инджикян М.Г., Багдасарян Г.Б. // ДАН АрмССР, 1962, т. 34, №2, с. 75.
- [2] Brannok K.C., Burpitt R.D. // J.Org.Chem., 1961, v. 26, №12, p. 3576.
- [3] Бабалян А.Т., Инджикян М.Г., Багдасарян Г.Б., Давтян Н.М. // ЖОХ, 1963, т. 34, вып. 2, с. 416.
- [4] Бабалян А.Т., Мартиросян Г.Т., Инджикян М.Г., Давтян Н.М., Минасян Р.Б. // ДАН АрмССР, 1964, т. 39, №2, с. 99.
- [5] Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г. // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №1, с. 93.