

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Ս. Հ. Իճեկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

Բուրբայան Ա. Թ. — Սովետական Հայաստանում քիմիական գիտություն հիմնադիր՝ Հայկական ՍՍՀ Թղթակից-անդամ, պրոֆեսոր Ստեփան Պավլի Ղամբար- յանի կյանքը և գիտա-մանկավարժական գործունեությունը	591
Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացու- թյունների բնագավառում	596
Կարապետյան Ֆ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Բենզոլային լուծույթում բենզոնի պեր- օքսիդով բենզիլամինի օքսիդացման մեխանիզմի մասին	637
Աթլյան Ժ. Հ., Խաչատրյան Ռ. Հ., Ինգիլյան Մ. Հ. — 2-Ալինային խումբ պարու- նակող չորրորդային ֆոսֆոնիումային ազերի մի քանի միացման ռեակ- ցիաներ	645
Փաշայան Ա. Ա., Ոսկանյան Մ. Գ., Սարգսյան Մ. Ս., Փանոսյան Հ. Ա., Բաղան- յան Շ. Հ. — Ջնադեցած միացությունների ռեակցիաներ, LXV. Ալիլիակ- դակալված վինիլալենների ցիկլոօքսիդացումը ցիկլոպենտենոնի ածանց- յալներ	649
Բաբայան Ա. Թ., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Ստեպանյան Տ. Ա., Գրիգորյան Զ. Վ., Բաբայան Գ. Թ. — Երրորդային ամինի, չնադեցած միացություն և բրոմի փոխադրմամբ չորրորդային ամոնիումային ազերի սինթեզ	655
Դարբինյան Է. Գ., Մացոյան Մ. Ս., Սահակյան Ա. Ա. — Ազոլների ածանցյալների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ, XVI. 3-Տեղակալված պիրա- զոլների նոր սինթեզ	664
Վարդանյան Ս. Հ., Սապոնջյան Դ. Օ., Թոսուցյան Հ. Հ. — 2,2-Դիմեթիլառա- հիդրոպերանի 4-տեղակալված (ալիլային) ածանցյալների սինթեզն ու փո- խարկումները	669
Բալայան Ռ. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — Արիլալիլամինների ածանցյալներ, XIV. 3-[օ, պ-Օքսիֆենիլ(3-ֆենիլ-N)ֆենիլ]հոպրոպիլալիլամիններ	673
Մալխասյան Ա. Յ., Ասատրյան Է. Մ., Գրիգորյան Ռ. Թ., Ենգոյան Ա. Փ., Միրաբ- յան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — 3,4-Դիմեթիլ-2,6-դիհիդրօթիոֆեն-1,1- դիօքսիդի ալիլիումը ալիլոնիտրիլով և բենզիլթիոբիդով	678

Նամակներ խմբագրությունը

Մառնիդյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ., Մկրտչյան Ա. Ա., Մարգարյան Մ. Կ., Մարե- վոսյան Ռ. Օ. — 3-Բրոմ-2-պրոպիլ-1-օլի ցիկլոդիմերման ռեակցիան	682
Ասլանյան Ա. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ., Նալչաշյան Ս. Հ., Իսրաելյան Վ. Ռ. — Գուլ- մեթիլմետալիլատում մոնոբյուրեղի հայտնաբերումը	683

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
<i>Бабаян А. Т.</i> —Жизнь и научно-педагогическая деятельность члена-корреспондента АН Армянской ССР, профессора Гамбаряна Степана Павловича — основоположника химической науки в Советской Армении	591
<i>Бабаян А. Т.</i> —Исследования в области аминов и аммониевых соединений	596
<i>Карапетян Ф. О., Бейлерян Н. М.</i> —О механизме окисления бензиламина перекисью бензоила в бензоле	637
<i>Аклян Ж. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г.</i> —Некоторые реакции присоединения к четвертичным фосфониевым солям с α -алленовой группировкой	645
<i>Пашаян А. А., Восканян М. Г., Саргсян М. С., Паносян Г. А., Баданян Ш. О.</i> —Реакции непредельных соединений. LXV. Циклоокисление алкилзамещенных винилалленов в производные цикlopентенонов . .	649
<i>Бабаян А. Т., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Григорян Дж. В., Бабаян Г. Т.</i> —Синтез четвертичных солей аммония взаимодействием третичного амина, непредельного соединения и брома	655
<i>Дарбинян Э. Г., Мацюк М. С., Саакян А. А.</i> —Синтез производных азолов и полимеров на их основе. XVI. Новый синтез 3-замещенных пиразолинов	664
<i>Вартанян С. А., Сапонджян Д. О., Тосунян А. О.</i> —Синтез и превращения 4-замещенных(аллиловых)производных 2,2-диметилтетрагидропирана	669
<i>Балаян Р. С., Маркарян Э. А.</i> —Производные арилалкиламиноз. XIV. 3-(о-или <i>p</i> -гидроксифенил)-3-фенил-N-(фенилизопропил)пропиламины . . .	673
<i>Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Григорян Р. Т., Енгоян А. П., Миракян С. М., Мартirosян Г. Т.</i> —Алкилирование 3,4-диметил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида акрилонитрилом и хлористым бензилом	678

Письма в редакцию

<i>Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А., Мардоян М. К., Матевосян Р. О.</i> —Реакция димеризации с циклизацией 3-бромпропин-2-ола-1	682
<i>Асланян А. С., Бейлерян Н. М., Налчаджян С. О., Израелиян В. Р.</i> —О выявлении монокристалла в полиметилметакрилате	683

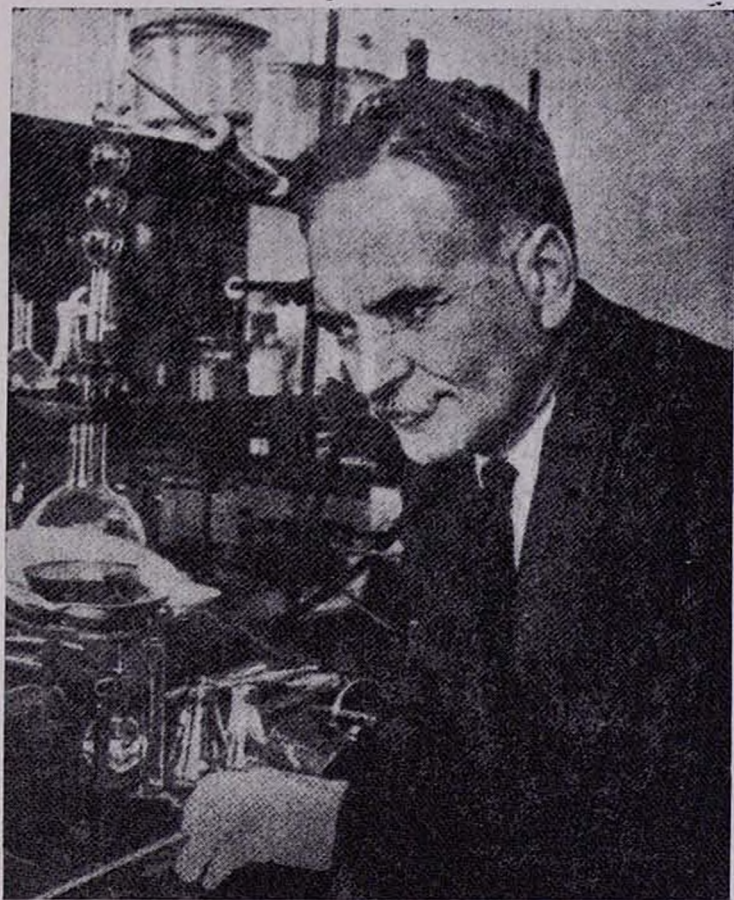
C O N T E N T S

<i>Babayan A. T.</i> — The Life and Scientific-Pedagogical Activities of Professor Ghambarian Stepan Pavlovich, Associated Member of the Academy of Sciences of the Armenian SSR, the Founder of Chemical Science in Soviet Armenia	591
<i>Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds	596
<i>Karapetian F. H., Beylerian N. M.</i> — On the Mechanism of Benzylamine Oxidation by Benzoyl Peroxide in Benzene	637
<i>Aklian Zh. H., Khachatryan R. H., Injikyan M. H.</i> — Some Addition Reactions of Quaternary Phosphonium Salts Containing α -Allenic Groups	645
<i>Pashayan A. A., Voskanyan M. G., Sargsyan M. S., Panossian H. A., Badalyan Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LXV. Cyclooxidation of Alkylsubstituted Vinyl Allens into Cyclopentenone Derivatives	649
<i>Babayan A. T., Gyulnazarian A. Ch., Sahakyan T. A., Grigorian J. V., Babayan G. T.</i> — Synthesis of Quarternary Ammonium Salts by the Interaction of Tertiary Amines, Unsaturated Compounds and Bromine	655
<i>Darbinian E. G., Matsoyan M. S., Sahakyan A. A.</i> — Synthesis of Azol Derivatives and Polymers Based upon the Former. XVI. A new Synthesis of 3-Substituted Pyrazolines	664
<i>Vartanyan S. H., Saponjan D. O., Tossountan H. H.</i> — Synthesis and Transformations of Some 4-Substituted Allyl Derivatives of 2,2-Dimethyltetrahydropyran	669
<i>Balayan R. S., Markarian E. A.</i> — Derivatives of Arylalkylamines. XIV. 3-(<i>o</i> - or <i>p</i> -hydroxyphenyl)-3-phenyl-N-(phenylisopropyl)propylamines	673
<i>Malkhassian A. Ts., Asatryan E. M., Grigorian R. T., Engoyan A. P., Mirakyan S. M., Martirosyan G. T.</i> — Alkylation of 3,4-Dimethyl-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide with Acrylonitrile and Benzyl Chloride . .	678

Letters to the Editor

<i>Matnishian H. A., Grigorian S. G., Mkrtchian A. A., Mardoyan M. K., Matevosyan R. O.</i> — The Cyclodimerization Reaction of 3-Bromo-2-propyn-1-ol	682
<i>Aslanyan A. S., Beylerian N. M., Nalchajyan S. H., Israellian V. R.</i> — Identification of Monocrystals in Polymethyl Methacrylate	683

Номер посвящается
100-летию
СТЕПАНА ПАВЛОВИЧА
ГАМБАРЯНА



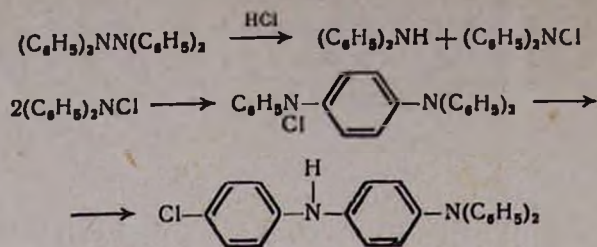
ЖИЗНЬ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ
ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА АН АРМЯНСКОЙ ССР
ПРОФЕССОРА ГАМБАРЯНА СТЕПАНА ПАВЛОВИЧА—
ОСНОВОПОЛОЖНИКА ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ
В СОВЕТСКОЙ АРМЕНИИ

Гамбарян Степан Павлович родился в 1879 г. 23 июня в Коджорах близ Тбилиси, в семье магистра прав, автора нескольких научных трудов, Павла Степановича Гамбаряна. В 1884 г., когда Степану Павловичу было всего 5 лет, отец оставляет работу в Тбилиси и вся семья переезжает в Киев. Через два года Павел Степанович переводится в Варшаву и еще через два года—в Ригу на должность управляющего конторой государственного банка, где остается вплоть до 1889 г.

Степан Павлович, окончив классическую гимназию в Риге в 1898 г., продолжил учебу в Германии, где, как он пишет, «кочуя из университета в университет», прослушал курсы в Гейдельбергском, Мюнхенском, Лейпцигском, Страсбургском и Берлинском университетах. Университетское образование окончил в 1906 г., получив дипломы Мюнхенского, Лейпцигского и Гейдельбергского университетов. За исследование «Тетрафенилгидразин и диарилгидроксиламины» Мюнхенский университет присудил ему степень доктора философии в 1907 г. С целью углубления своего образования Степан Павлович принимает приглашение остаться работать в Германии. Сначала ассистентом у профессора Тилле в Страсбургском университете (с 1906 по 1908 г.г.), а затем в Высшем сельскохозяйственном институте в Берлине.

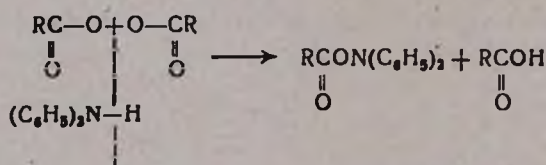
Первые исследования, выполненные в Германии совместно с видным немецким ученым Генрихом Виландом, были посвящены изысканию путей синтеза диарилгидроксиламинов [1, 2]. В ходе этих исследований, не приведших к синтезу желаемого соединения, был сделан ряд ценных и интересных наблюдений. Так, например, установлено, что при окислении дифениламина образуется тетрафенилгидразин, т. е. имеет место окислительная димеризация. Так был найден классический способ получения тетрафенилгидразина. Цветную реакцию тетрафенилгидразина с кислотами, приписывали первичному продукту взаимодействия с кислотой, далее следовали превращения, приводящие к бесцветным соединениям.

Гамбарян тщательно изучает хлористоводородное расщепление тетрафенилгидразина и устанавливает строение хлорсодержащего продукта, являющегося *p*-хлоранилинотрифениламином [3], образующимся по схеме

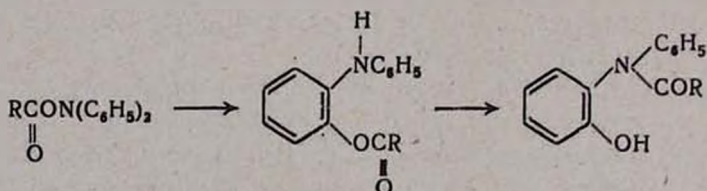


В то время, когда делались только первые шаги в области гомоли- тического расщепления органических соединений, Гамбарян высказы- вает мысль, что по своему поведению пероксиды, так же как и тетра- фенилгидразин, должны быть подобны гомберговскому гексафенилэтану и подвергаться симметричному расщеплению по O—O и N—N связи.

В случае тетрафенилгидразина расщепляющее водородное соеди- нение должно быть кислого характера, а в случае ацилпероксидов— основного характера. Исходя из этого Гамбарян приступает к изучению взаимодействия дифениламина с бензоил- и ацетилпероксидами [4] в надежде получить O-ацильное производное дифенилгидроксиламина по схеме



При этом основными продуктами реакции оказались N-бензоил- и N-аце- тил-о-оксидифениламина. Гамбарян доказывает, что они образуются в результате перегруппировок α-ацил-β,β-дифенилгидроксиламина по схеме



Исследования Гамбаряна по взаимодействию аминов с арил- и ацилпе- роксидами, ставшие теперь классическими, навсегда связали его имя с развитием этой области органической химии.

В 1911 г. Степан Павлович возвращается в Россию и работает в Баку на должности заведующего заводской химической лабораторией русского инженерно-технического общества. Работа в основном была аналитическая. В 1914 г. Степан Павлович переезжает в Тбилиси к род- ным, где и остается на службе в департаменте земледелия старшим специалистом и доцентом на высших женских курсах (1914—1919 г.г.) Незадолго до революции родители Степана Павловича скончались. В

период меньшевизма в Грузии его арестовали. Затем он переехал в Ереван и 28 декабря 1920 г. был назначен преподавателем, а в 1926 г. профессором химии во вновь открытом Ереванском государственном университете. Курс химии Степан Павлович читал на биологическом, сельскохозяйственном, техническом, медицинском и педагогическом факультетах и одновременно работал в Центральной объединенной химической лаборатории при Народном Комиссариате Земледелия Армении. В 1927 г. Степан Павлович едет в длительную командировку в Германию и Францию.

В первые годы существования университета, естественно, не было самых элементарных условий для проведения экспериментальных научно-исследовательских работ, и все же Степан Павлович умудряется сперва один, а затем совместно с учениками продолжать свои старые, начатые еще в Германии, исследования в области органических перекисей и выполняет ряд блестящих работ [5—9]. В результате уже в 1928 г. на V Всесоюзном Менделеевском съезде в Казани, посвященном 100-летию со дня рождения великого русского химика Александра Михайловича Бутлерова, он выступает с докладом об исследованиях по взаимодействию бензоилпероксида с бензиламином, а в 1932 г.—на VI Менделеевском съезде в Харькове с докладом «Бензиламин и ацилпероксиды».

Живо откликаясь на запросы зарождающейся химической промышленности в Армении, с пуском первого карбидного завода в Ереване и производства цианамидов кальция в Кировакане Степан Павлович организует исследовательскую работу в области химии ацетилена и получения на базе ацетилена уксусной кислоты, изопрена, пластмасс, хлорсодержащих растворителей, а также тетрахлорэтилена и гексахлорэтана—лекарственных средств для борьбы с паразитарными заболеваниями сельскохозяйственных животных. В 1926 г. публикует статью «Хлоропроизводные ацетилена». С 1932 г. Степан Павлович разворачивает широкую научно-исследовательскую работу по вопросам синтетического хлоропренового каучука и публикует статью «Карбид и цианамид как сырье химической промышленности». И действительно, как мы знаем, эти продукты и послужили сырьем для бурного развития химической промышленности республики.

На IV съезде Советов Армянской Советской Социалистической республики в 1926 г. Степан Павлович обратился к правительству Армении со словами: «Университет в Армении был создан в то время, когда для этого не было средств, вы отдали университету последние копейки, когда каждая копейка была очень дорога—история Армении этого никогда не забудет».

Уже с 1923—24 г.г. в университете были организованы студенческие кружки. Руководителем химического кружка был, конечно, Степан Павлович. Относился он к этой работе с большим интересом и любовью. До 1929 г. в университете не было химического факультета или отделения. Кафедра химии имела при сельскохозяйственном факультете.

Так хорошо было поставлено дело преподавания химии, что многие выпускники этого факультета увлеклись этой областью знания и с помощью Степана Павловича, Левона Александровича Ротиняна, Акопа Гарегиновича Иоанисяна, Папа Бежановича Калантаряна углубили свои знания и стали видными специалистами в области неорганической, органической, физической, биологической химии и агрохимии.

Усилиями Степана Павловича в 1922 г. была организована аналитическая лаборатория в университете—сначала по качественному определению элементов, а в дальнейшем и отдел по количественному анализу.

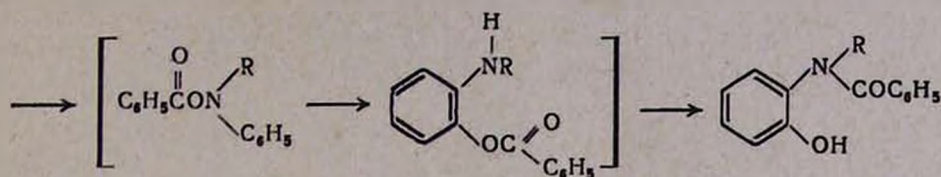
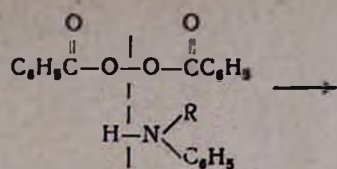
Постепенно на базе ряда факультетов университета были созданы самостоятельные институты: сельскохозяйственный, медицинский, политехнический, педагогический. В 1935 г. открылся новый научный центр—Армянский филиал АН СССР со своими институтами, в том числе и химическим. Сектором органической химии руководил профессор Гамбарян.

Будучи руководителем химических кафедр вузов Армении, Степан Павлович вел большую плодотворную работу по подготовке химических кадров для промышленности и научно-исследовательских учреждений республики.

Старшее поколение химиков-исследователей, преподавателей и инженеров, работающих в научно-исследовательских учреждениях, вузах, на промышленных предприятиях Армении, в подавляющем большинстве своем являются воспитанниками и учениками Степана Павловича. Гамбарян избирался членом Городского Совета, членом Центрального Исполнительного Комитета Армении. ЦИК Арм. ССР было присуждено ему звание заслуженного деятеля науки. 15 мая 1937 г. Президиум Академии Наук СССР присудил Степану Павловичу степень доктора химических наук, а Высшая аттестационная комиссия присудила звание профессора по кафедре органической химии.

К сожалению, с 1938 по 1944 г. он был оторван от своего любимого дела. Вернулся Степан Павлович в Ереван тяжело больным белокровием, но, несмотря на это, с увлечением взялся за работу, живо интересовался работами своих учеников, помогал им в оформлении кандидатских и докторских диссертаций и выступал официальным оппонентом. Степан Павлович был избран членом-корреспондентом Академии Наук Армянской ССР.

Тяжело больной, он все же находит в себе силы вернуться к своей любимой теме и изучает взаимодействие вторичных алкилариламинов с пероксидами [10]. Он показал, что и в этом случае реакция сопровождается дальнейшей перегруппировкой первоначально образовавшегося О-ацильного производного гидроксиламина по схеме



В своей автобиографии, датированной январем 1938 г., он пишет: «Состояние здоровья, несмотря на преклонный возраст (тогда ему было 59 лет), весьма удовлетворительное, считаю возможным прожить еще десять лет». Слова эти оказались пророческими—Степан Павлович скончался 7 марта 1948 г. Там же Степан Павлович пишет: «Воспитывался вдали от родины в чужой стране, нажил некоторый отпечаток нелюдимости». По-видимому, у Степана Павловича были совершенно иные представления о жизнерадостности, общительности и доброжелательности. Все мы, его ученики, не только не замечали в нем отпечатка нелюдимости, но, наоборот, на наш взгляд, Степан Павлович был на редкость жизнерадостным, общительным, добрым и исключительно обаятельным человеком. Ясно сохранился в моей памяти образ Степана Павловича, радостно вынимающего из верхнего кармана костюма пробирочку с первой тоненькой гибкой палочкой хлоропренового каучука, полученного под его руководством.

А. Т. БАБАЯН

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Wieland, S. Gambaryan, Ber., 39, 1499 (1906).
2. H. Wieland, S. Gambaryan, Ber., 39, 3036 (1906).
3. S. Gambaryan, Ber., 41, 3507 (1908).
4. S. Gambaryan, Ber., 42, 4003 (1909).
5. S. Gambaryan, Ber., 58, 1775 (1925).
6. S. Gambaryan, O. Chaltician, Ber., 60, 330 (1927).
7. S. Gambaryan, Ber., 61, 177 (1928).
8. С. Гамбарян, О. Чалтыкян, А. Бабаян, Изв. Ин-та наук Арм. ССР, 1931, 265.
9. С. Гамбарян, Л. Казарян, ЖОХ, 3, 222 (1933).
10. С. Гамбарян, С. Сапонджян, Изв. АН Арм. ССР, 2, 169 (1949).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

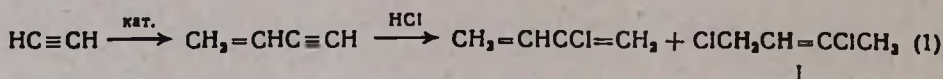
А. Т. БАБАЯН

Этот краткий обзор основных направлений наших исследований в области аминов и аммониевых соединений является творческим отчетом перед памятью дорогого, забываемого учителя—профессора Гамбаряна Степана Павловича.

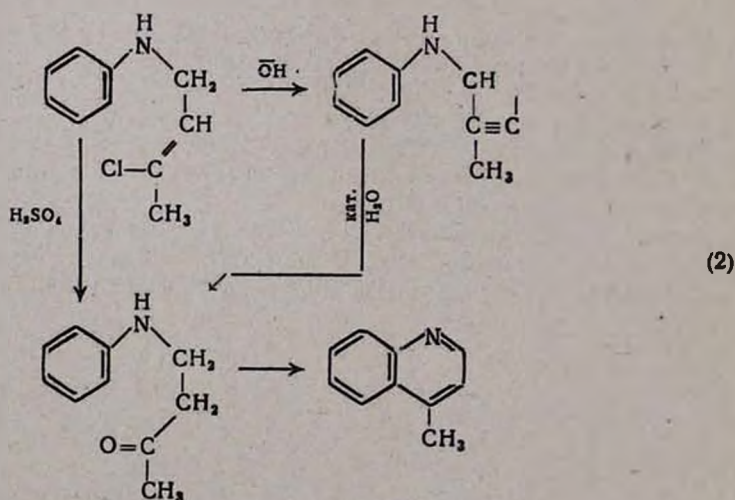
*Случай благоприятствует тому,
 кто его ожидает.*

Л. ПАСТЕР

Наши исследования в области аминов и аммониевых соединений начаты были с целью изыскания путей использования 1,3-дихлор-2-бутена—многотоннажного побочного продукта производства хлоропренового каучука на базе ацетилена



Для дегидрохлорирования I в хлоропрен, согласно многочисленным попыткам ряда авторов, требовались очень жесткие условия. Нас заинтересовала возможность синтеза аминосоединений на базе I. Были синтезированы 1-диалкиламино-, 1-ариламино-3-хлор-2-бутены [2], -2-бутины [3], -2-бутаноны [2, 4, 5]. Ариламинопериодические были использованы в синтезе лецитина и его аналогов с заместителями в ароматическом кольце [3, 6, 8].

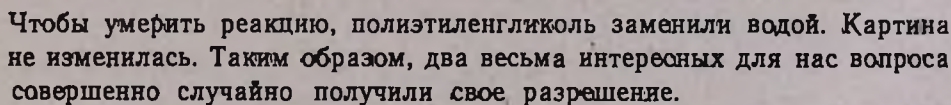


$$\begin{array}{l}
 \text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{KOH} \xrightarrow{\text{HC}=\text{CH}} \text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2 \\
 \xrightarrow{\text{R}'\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2} \text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2
 \end{array}
 \quad (3)$$
$$R_2NH + I \longrightarrow R_2NCH_2CH=CClCH_3 + R_2\overset{+}{N}(CH_2CH=CClCH_3)\overset{-}{Cl} \quad II$$

$\begin{array}{c} NaOH \\ \downarrow \\ HCl \end{array}$

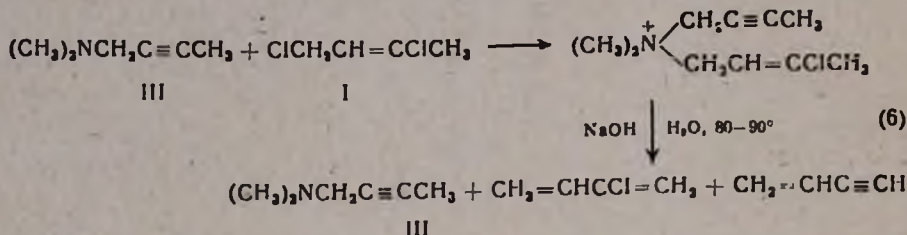
$$R_2NCH_2C \equiv CCH_3 \xrightarrow[\text{сфпр}]{Na} R_2NCH_2CH_2C \equiv CNa \quad (4)$$

Дегидрохлорирование-расщепление солей четырехзамещенного аммония. В качестве пути использования соли II было избрано щелочное расщепление. Предполагали, что отщепится хлоропрен с образованием диметил-3-хлор-2-бутениламина. Для одновременного дегидрохлорирования последнего в ацетиленовый амин реакцию проводили в полиэтиленгликоле. К нашему удивлению, основным продуктом расщепления оказался не хлоропрен, а винилацетилен

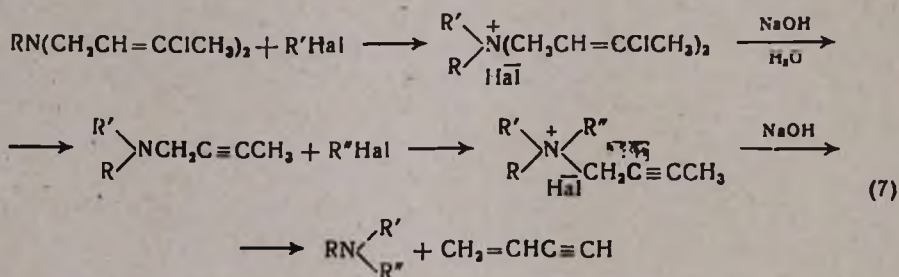


2. Дегидрохлорирование I водным раствором щелочи при 85—90°. На основе этой реакции нам удалось разработать оригинальный метод дегидрохлорирования галоидных алкилов водной щелочью в присутствии каталитического количества третичного амина. Метод был внедрен на производстве хлоропрена. Катализатором служил диметилбутиламин

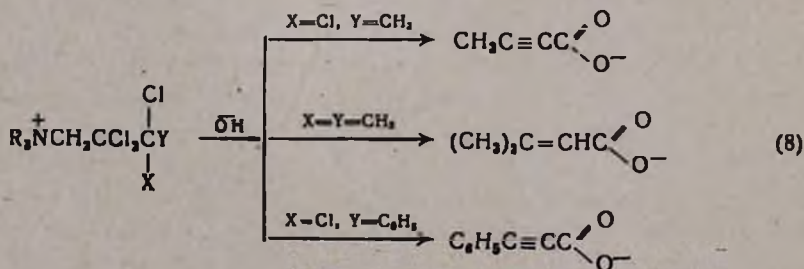
(III). Температура кипения последнего значительно выше температуры кипения реакции и, тем более, температур кипения хлоропрена и винилацетилена. Кроме того, он исключительно быстро реагирует с I с образованием четвертичной соли аммония. Следовательно, поддерживая постоянно в реакционной смеси небольшой избыток I, можно полностью исключить потери амина с парами хлоропрена и винилацетилена. Исключительная легкость взаимодействия третичного амина с алкилгалогенидом подавляет конкурентную реакцию гидролиза последнего.



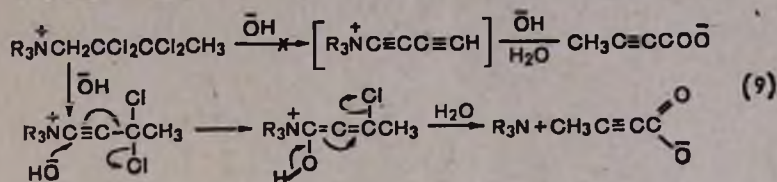
Общий выход хлоропрена и винилацетилена почти количественный. Таким образом, гофмановское расщепление гидроокисей четырехзамещенного аммония в год столетнего юбилея (1951 г.) своего открытия легло в основу метода дегидрохлорирования галоидных алкилов водной щелочью в присутствии каталитических количеств третичного амина. Легкость отщепления 3-хлор-2-бутенильной группы при водно-щелочном расщеплении была использована нами в синтезе смешанных третичных аминов, согласно схеме 7 [10].



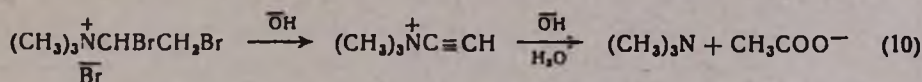
Исследования по водно-щелочному расщеплению солей четырехзамещенного аммония, содержащих полигалогеналкильную группу, привели нас совместно с Григорян [11] к открытию оригинальной реакции образования карбоновой кислоты [11—16].



Первоначально мы имели неправильное представление о ходе реакции. В дальнейшем нами было установлено, что анионизация галоидных атомов γ -положения происходит не через дегидрогалоидирование, как это представлялось вначале, а в результате нуклеофильного замещения с переносом реакционного центра [14]

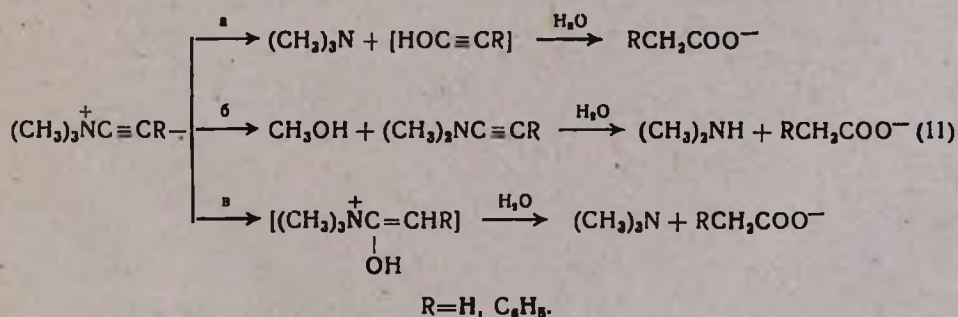


В литературе мы не нашли примеров образования карбоновой кислоты в результате расщепления гидроокисей аммония. Однако наше внимание привлекло сообщение Боде [17], что бромистый триметил-1,2-дибромэтиламмоний под действием двойного мольного количества щелочи дегидробромируется с образованием бромида триметиламиниламмония и что последний под действием щелочи отщепляет триметиламин. О неаминном продукте реакции ничего не указывалось, по-видимому, он остался неизвестным автору. По нашим представлениям, следовало ожидать образования уксусной кислоты. Проверка оправдала наши ожидания. Из водного слоя после подкисления была выделена уксусная кислота [18].



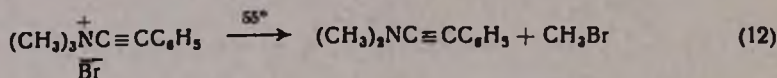
Аналогичным образом из бромистого триметил(2-фенилэтинил)аммония были получены триметиламин (96%) и фенилуксусная кислота (75%) [19].

Образование карбоновой кислоты из α -алкиниламмониевой соли можно представить по одному из нижеприводимых путей:



Путь (а)—нуклеофильное замещение у α -непредельной группы, очень сомнителен, т. к. наличие такой группы, как известно, способствует нуклеофильному замещению у остальных групп, входящих в аммониевый

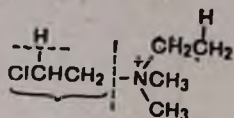
комплекс. С этой точки зрения более реален путь (б). Однако образование триметиламина и отсутствие даже следов диметиламина в продуктах реакции свидетельствуют о том, что в данном случае химические превращения в аммониевой соли происходят настолько легко, что предотвращают возможность нуклеофильного замещения у метильной группы, имеющего место при небольшом нагревании (55°) бромистой соли триметил-2-фенилэгиламмония в нейтральной среде [20].



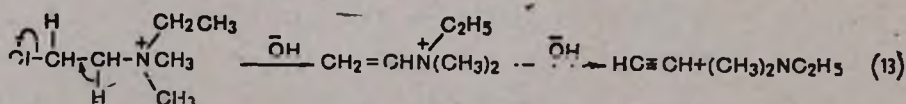
Исходя из сказанного надо полагать, что реакция идет по пути (в), включающего нуклеофильное присоединение элементов воды с последующим расщеплением.

Таким образом, установлена исключительная легкость гидратации α-ацетиленовой группы четырехзамещенного аммониевого комплекса в водно-щелочной среде.

Результаты наших исследований ставили под сомнение справедливость схемы

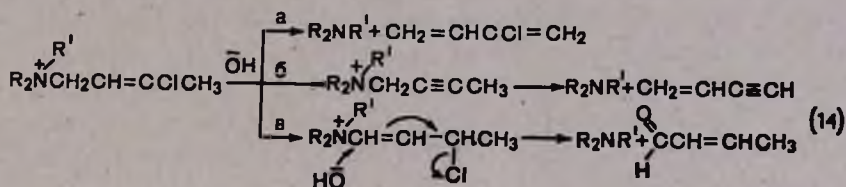


приводимой в качестве примера, иллюстрирующего влияние электроотрицательного заместителя на реакцию отщепления [21]. Следовало ожидать, что расщеплению будет предшествовать дегидрохлорирование. Основанием для приведенной схемы послужила работа Ингольда и Ханхарта [22], посвященная механизму исчерпывающего метилирования. В результате расщепления гидроокиси диметилэтил-β-хлорэтиламмония в качестве безазотистого продукта реакции был получен диметилэтиламин. Неаминный продукт не был изучен. Из внимания авторов выпала возможность дегидрохлорирования. На основании природы отщепившегося третичного амина был сделан вывод, что отщепляется хлористый винил. На самом деле, в первой стадии реакции имеет место дегидрохлорирование с образованием виниламмониевого комплекса, дальнейшее расщепление которого приводит к третичному амину и ацетилену [23].



Следовательно, имеет место конкуренция между реакциями отщепления за счет этильной и винильной групп, а не 2-хлорэтильной. Протонная подвижность винильного водорода больше и, естественно, имеет место отщепление ацетилена с образованием диметилэтиламина [23].

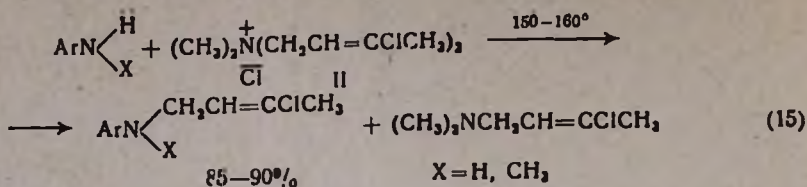
Как уже указывалось, при расщеплении аммониевых солей, содержащих 3-хлор-2-бутенильную группу, наряду с 1,4-отщеплением (схема 14, путь а) имеет место и дегидрохлорирование-расщепление (путь б), в результате чего в качестве неаминных продуктов реакции образуются хлоропрек и винилацетилен. Теоретически не исключается возможность реакции через предварительную изомеризацию 2,3-непредельной группы в 1,2-непредельную с последующим нуклеофильным замещением γ-хлора с переносом реакционного центра, что приведет к расщеплению на третичный амин и кротоновый альдегид (путь в).



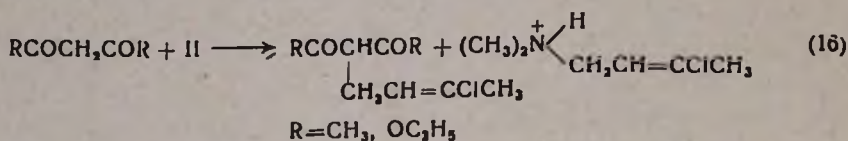
В случае триалкил(3-хлор-2-бутенил)аммония такое течение реакции наблюдается в ничтожной степени. Как известно, наличие фенильной группы сильно влияет на прочность связей в группах, входящих в состав аммониевого иона. Можно было ожидать существенное изменение в ходе реакции в случае хлористого диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)аммония. Щелочное расщепление названной соли показало, что фенильная группа, действительно, сильно влияет на ход расщепления [24]. Особенно заметно это при расщеплении спиртовой щелочью. Интересно, что в этом случае дегидрохлорирование-расщепление почти не имеет места (путь б) — ионный галоид образуется почти исключительно через нуклеофильное замещение (путь в). При расщеплении же водной щелочью дегидрохлорирование преобладает (путь б). Скорость изомеризации с последующим нуклеофильным замещением хлора заметно ускоряется лишь при проведении реакции при более высокой температуре (90°), что можно рассматривать как свидетельство более высокой энергии активации пути (в) по сравнению с (б). Реакция 1,4-отщепления (путь а) мало зависит от природы растворителя и от температуры.

Термическое N- и C-алкилирование солями четырехзамещенного аммония

Алкилирующая способность солей четырехзамещенного аммония известна давно и изучалась многими исследователями. В наших синтезах мы также часто пользовались ею. Особенно эффективной оказалась соль II. Она не уступала ранее применяемым с аналогичной целью солям диметилбензилфениламмония (лейкотрон) или диметилалилфениламмония. Нужные для синтеза β-ариламинобутанонов, лецитина и его аналогов 3-хлор-2-бутенилариламины мы предпочитали получать алкилированием ариламинов этой солью [2, 6, 25, 26]



Этим путем продукт алкилирования получается чистым и с более высоким выходом, чем при непосредственном взаимодействии ариламина с 1,3-дихлор-2-бутеном. Полученные результаты позволяли надеяться на успех и при осуществлении алкилирования С-Н кислот. С этой целью были подвергнуты многочасовому нагреванию с хлористым диметилди-(3-хлор-2-бутенил)аммонием флуорен, нафталин, фенилацетилен, малоновый и ацетоуксусный эфиры [27]. Алкилированию подверглись только последние три соединения. Лучшие результаты были получены с ацетоуксусным эфиром.

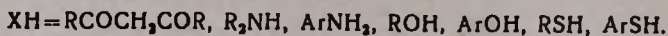
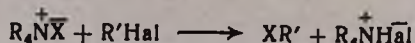
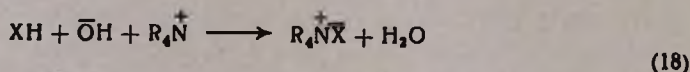


На основании большого экспериментального материала по термическому и щелочному расщеплению солей четырехзамещенного аммония, а также термическому алкилированию аммониевыми солями нами были составлены ряды относительной прочности связей различных групп с азотом. Было установлено, что бензильная группа подвижна аллильной [28]. Это противоречило литературным данным [29, 30], согласно которым, аллильная группа подвижнее бензильной. В поисках других примеров расхождения мы нашли сообщения Маркварда [31] и Исхизака [32] о том, что при расщеплении гидроокисей метилтрибензиламмония и метилизоамилдбензиламмония отщепляется метиловый, а не бензиловый спирт, как это следовало ожидать согласно Брауновскому ряду прочности связей радикалов с азотом.

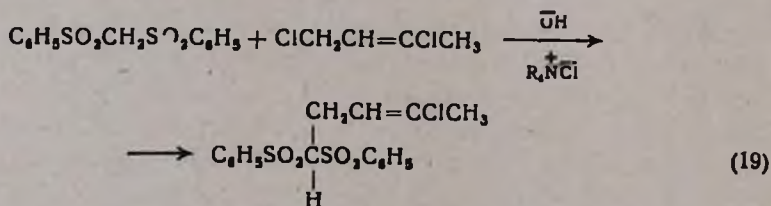
Не сомневаясь в достоверности литературных данных, мы попытались найти объяснение расхождениям в результатах различных авторов во взаимном влиянии остальных групп у азота. Для проверки исследовали алкилирование метиланилина аммониевыми солями, содержащими бензильную, аллильную, метильную группы в различных сочетаниях [28]. Во всех случаях был получен метилбензиланилин. Полученные результаты давали основание сомневаться в справедливости литературных данных, тем более что при термическом расщеплении гидрооксидов аммония, содержащих более одной бензильной группы, следовало ожидать образование продуктов стивенсовской перегруппировки. Повторение опытов Маркварда и Исхизака показало, что в действительности образуются третичные амины с α, β -дифенилэтильным радикалом [33], ошибочно принятые за продукт отщепления метильной группы.

Наши литературные поиски показали, что двумя годами раньше это явление наблюдал Жарус [34] на примере алкилирования первичных и вторичных спиртов 1-диалкиламино-2-хлорпропаном. Ему удалось в присутствии триэтиламина алкилировать хлористым бензилом цинистый бензил на холоду и циклогексанол при 55°. Автор предполагает, что промежуточно образуются аналогичные изолированным Шленком и Гольцем органические производные тетраалкиламмония [35], и что их исключительная реакционная способность обеспечивает наблюдаемое явление. Нами было высказано предположение, что образуются тетраалкиламмониевые производные алкилируемой X-H кислоты, которые, аналогично натриевым производным, алкилируются добавленным алкилгалогенидом.

Каталитическое действие солей аммония подробно изучалось Ипджикян и было распространено на O- и S-алкилирование [36, 37]. На примере алкилирования анилина, *o*-толуидина, *o*-, *m*- и *p*-анизидинов, *p*-фенэтидина, α - и β -нафтиламинов, ацетанилида, фенацетина 1,3-дихлор-2-бутеном, хлористым бензилом и другими алкилгалогенидами [38] было установлено, что при одинаковой продолжительности реакции выход в опытах, проводимых в присутствии катализатора, в среднем в 2 раза выше, чем в контрольных опытах, проведенных в отсутствие аммониевой соли. Успешно алкилируются также спирты, меркаптаны, фенолы, тиофенолы [36, 39].



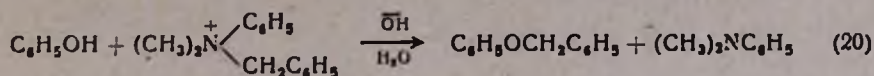
Исключительно легко, с хорошим выходом алкилируется ди(фенилсульфонил)метан. За 25 мин. при 90—95° был получен моноалкилированный продукт с 94% выходом [37].



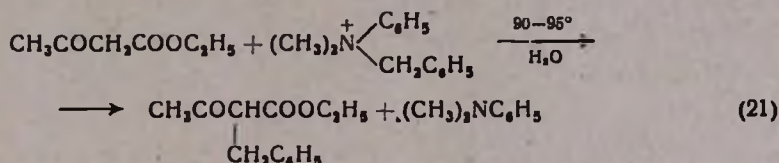
Надо полагать, что преимущества тетраалкиламмониевых производных алкилируемого соединения перед производными щелочных металлов в их меньшей диссоциированности и сольватированности и большей доступности для межмолекулярных взаимодействий.

Употребляемые нами хлористые соли диметилдипенил-, диметилди(3-хлор-2-бутенил)-, триэтилбензил-, триметилфениламмония не способны в водно-щелочной среде при 80—90° алкилировать и неудивительно, что при наличии в реакционной среде алкилгалогенида происходит

алкилирование именно последним. В отсутствие алкилгалогенида в водно-щелочной среде фенол хорошо алкилируется хлористым диметилбензилфениламмонием [38].



Этой же солью, но в отсутствие щелочи, можно осуществить и алкилирование ацетоуксусного эфира продолжительным нагреванием его водного раствора на кипящей водяной бане [39].



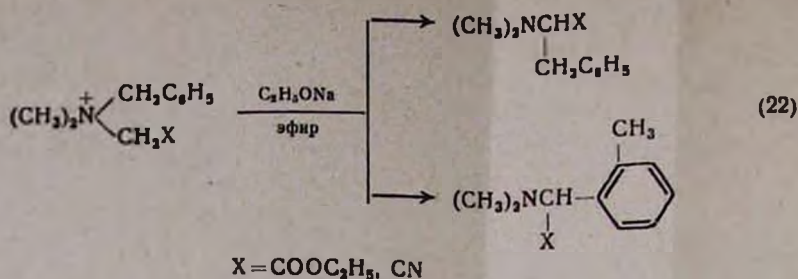
В присутствии же щелочи алкилирование его не удастся, т. к. щелочное расщепление ацетоуксусного эфира—более быстрый процесс, чем алкилирование солью. Таким образом, по своей скорости алкилирование ацетоуксусного эфира алкилгалогенидом в присутствии солей аммония намного превосходит не только реакцию алкилирования диметилбензилфениламмонием, но и реакцию щелочного расщепления ацетоуксусного эфира.

В качестве алкилгалогенидов, кроме 1,3-дихлор-2-бутена и хлористого бензила, были использованы бромистый аллил, пропи́л, иодистый метил, этил, изопропил, хлористый 3,3-димети́лаллил, 1,3-дихлор-5-метокси-2-пентен и другие.

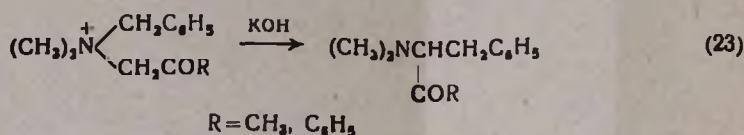
В настоящее время каталитическое действие четвертичных солей аммония широко изучается и используется многими исследователями. Имеются обзоры, например, обширный обзор Макоши [40].

Перегруппировка Стивенса

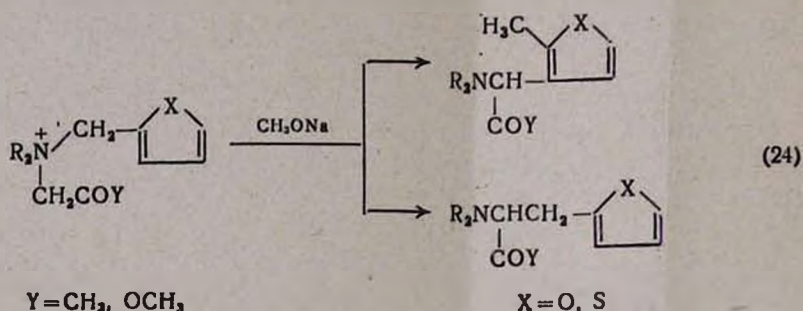
В ходе наших исследований нам приходилось пользоваться перегруппировкой Стивенса. Было установлено, что при смешении хлористого диметилдипениламмония с избытком порошка едкого кали при комнатной температуре в присутствии небольшого количества метанола образуется продукт перегруппировки—диметил- α,β -дифенилэтиламин с высоким выходом (84%) [41]. Некоторые из изучаемых солей, не подвергающиеся перегруппировке под действием обычно применяемых для этой цели агентов, под действием порошка едкого кали легко перегруппировываются [42]. Успешность этого метода была проверена на многих примерах [43—48]. Позднее Кочарян показал, что еще лучшим агентом является суспензия алкоголята натрия в эфире, диоксане, бензоле [49—52]. Это дало возможность расширить область применения стивенсовской перегруппировки, распространив ее на соли, содержащие карбалкоксиметильную [49], цианометильную, ди(карбалкоксиметильную) [52] и другие группы.



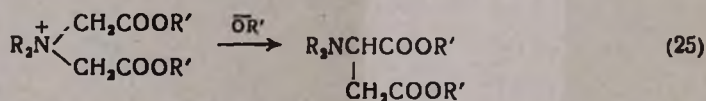
Соли, содержащие в качестве принимающей ацетонильную или фенацильную группу, с хорошим выходом перегруппировываются как под действием алкоголята, так и порошка едкого кали [59—63].



В случае солей, содержащих фурфурильную или тенильную группу, имеет место перегруппировка Соммеле.

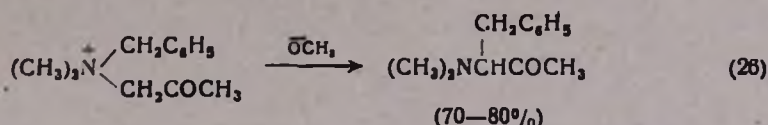


Лишь при наличии сравнительно объемистых алкильных групп у азота несколько подавляется перегруппировка Соммеле. При наличии двух карбалкоксиметильных групп одна из них выступает в роли мигрирующей группы, приводя к образованию N,N-диалкилпроизводных аспарагиновой кислоты [52].

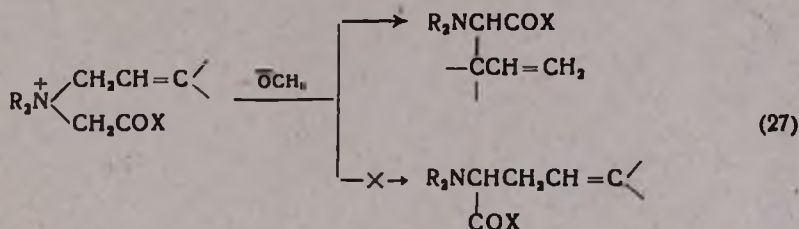


На примере солей, содержащих карбалкоксиметильную и бензильную группы, показано, что замена эфирной и диоксановой среды бензольной приводит к повышению относительного количества продукта перегруппировки Стивенса [50]. Аналогичное влияние оказывает повышение температуры реакции. Так, например, при 30—35° соотношение продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле 50 : 50, а при 78—80° — 92 : 8 [50]. Интересно отметить, что в отличие от этих солей соли, содержа-

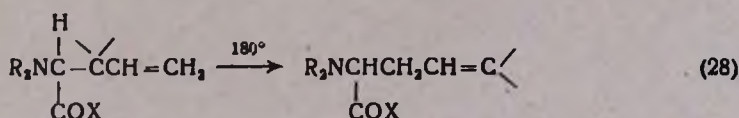
щие ацетонильную группу, при обычных условиях в эфирной среде образуют лишь продукт перегруппировки Стивенса [53].



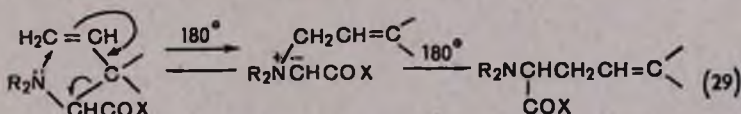
Миграция аллильного или пропаргильного типа группы сопровождается аллильной изомеризацией (3,2-перегруппировка) [54—63].



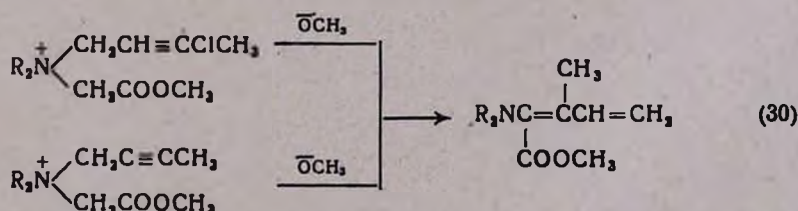
Продукт 3,2-перегруппировки при нагревании (180°) подвергается изомеризации с образованием соединения, соответствующего продукту 1,2-перегруппировки [54, 57, 58].



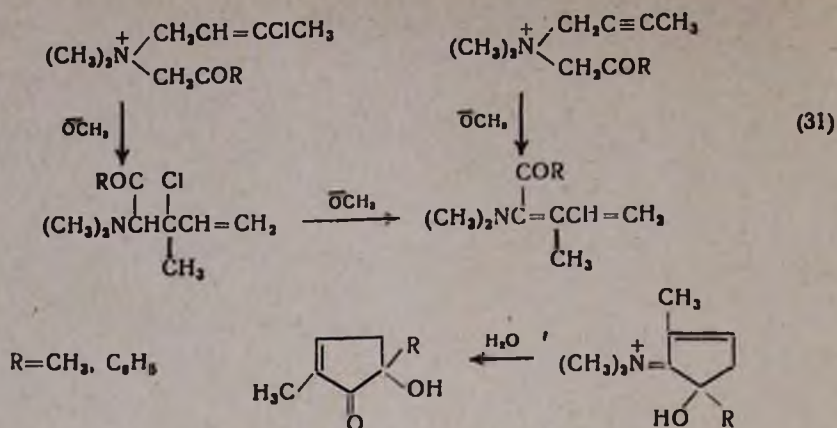
Изомеризация представляется схемой



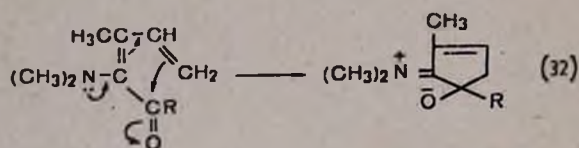
При наличии наряду с карбалкоксиметильной группой бутинильной или 3-хлор-2-бутенильной группы образуются эфиры 2-диалкиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты [51].



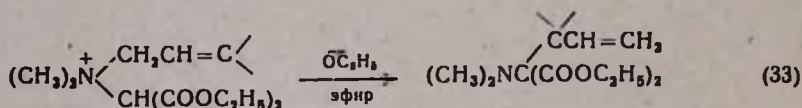
Установлено, что 3-хлор-2-бутенильная группа вовлекается в перегруппировку непосредственно, без предварительного дегидрохлорирования [56]. При замене карбалкоксиметильной группы на ацетонильную или фенацильную конечным продуктом реакции является не пентадиеновое производное, а производное 5-окси-2-циклопентенона согласно схеме 31 [62—64].



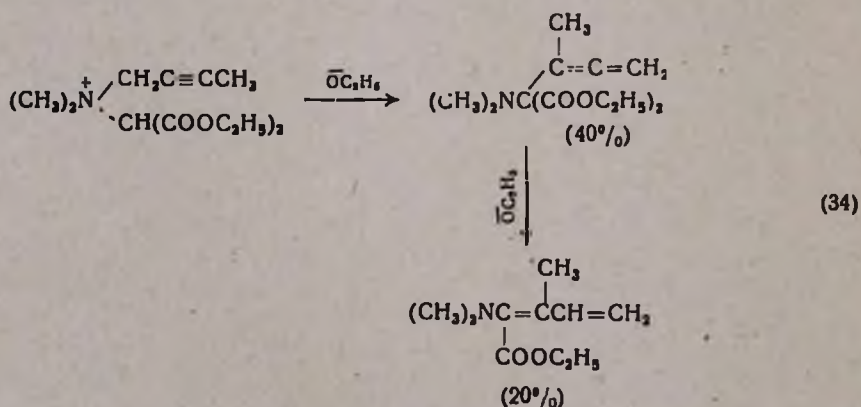
Образование иммониевой соли представляется схемой 32.



В результате перегруппировки солей, содержащих аллильного типа группу наряду с ди(карбалкокси)метильной, образуются эфиры диалкиламино(аллил)малоновой кислоты [59].

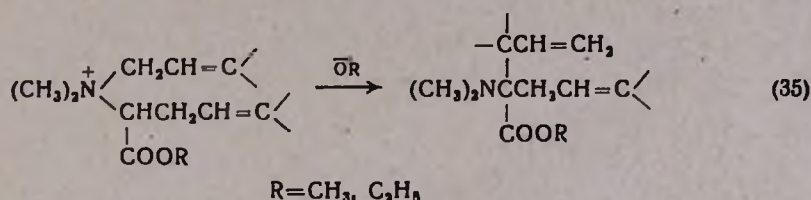


При замене аллильного типа группы 2-бутильной первоначально образующийся алленовый продукт под действием алкоголята теряет одну карбалкоксильную группу с образованием эфира 2-диалкиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты [59].

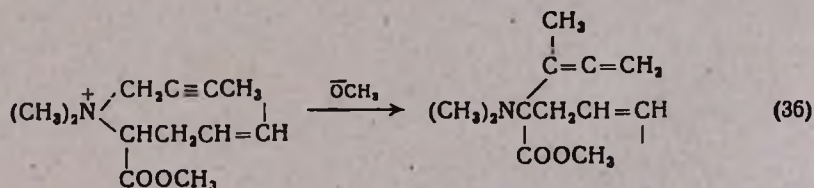


Прибавляя к эфирной суспензии аммониевой соли эквимольное количество алкоголята небольшими порциями, можно получить алленовое производное диалкиламиномалонового эфира с более высоким выходом.

Согласно литературным данным, аммониевые соли, содержащие группы, способные к β -отщеплению, под действием щелочных агентов в основном подвергаются гофмановскому расщеплению с образованием олефина и третичного амина. Реакция направляется в сторону перегруппировки лишь в том случае, когда β -отщепление затруднено. Менее полярные и апротонные растворители должны способствовать перегруппировке. И действительно, показано, что соли аммония, содержащие наряду с β,γ -непредельной группой, способной к β -отщеплению, 1-карбалкоксо-3-бутенильную группу, под действием алкоголята натрия в эфирной среде в основном подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием аминокэфиров с разветвленной структурой. Установлено, что в спиртовой среде в основном имеет место отщепление [57].



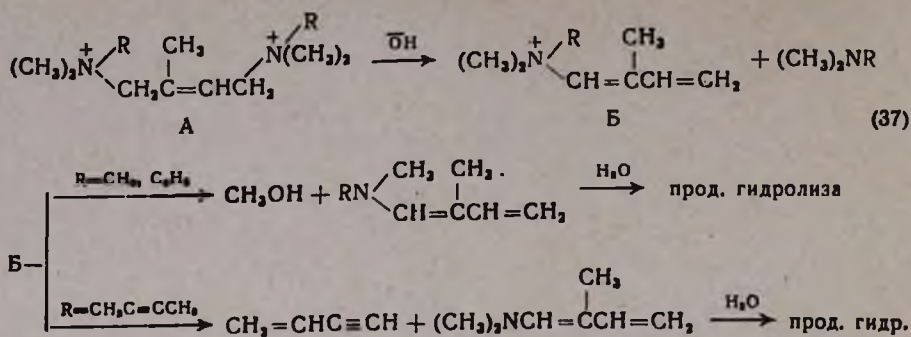
Перегруппировка соли, содержащей в качестве мигрирующей 2-бутильную группу, сопровождается изомеризацией этой группы с образованием аминокефира с алленовой группировкой [58].



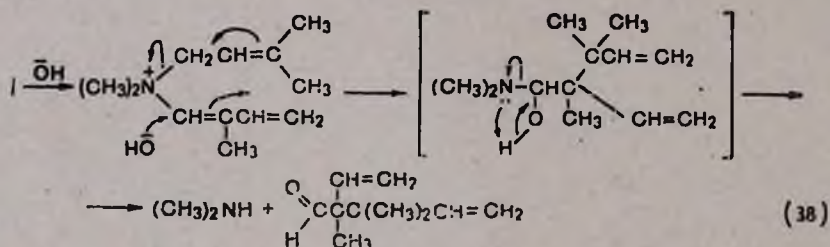
Исследования эти интенсивно и плодотворно ведутся Кочаряном и его группой.

Перегруппировка-расщепление

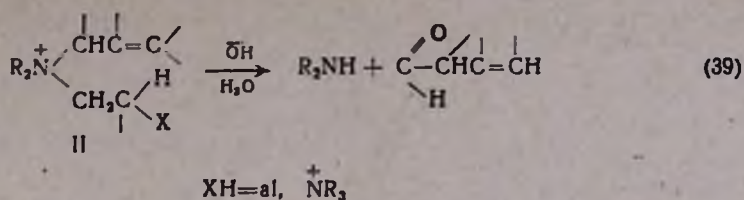
В ходе наших исследований по водно-щелочному расщеплению четвертичных солей аммония в 1961 г. нами совместно с Инджикян и Багдасаряном была открыта новая перегруппировка, названная нами перегруппировкой-расщеплением. Реакция эта была открыта при изучении щелочного расщепления 1,4-бис(диметил-3-метилкритиламмоний)-2-метил-2-бутена (I) [65]. Ранее было установлено, что расщепление солей общей формулы А происходит ступенчато через стадию 1,3-диенаммониевой соли [66] согласно схеме 37.



По этой схеме в случае соли I мы ожидали, наряду с диметил(3-метилкротил)аммонием образованием изопрена, диметилдиенамина и продуктов гидролиза последнего. Однако в результате расщепления соли I были получены диметил(3-метилкротил)амин, диметиламин и альдегид $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ состава. В продуктах реакции нам не удалось обнаружить ни следов изопрена, ни диенамина. Образование диметил(3-метилкротил)амина свидетельствовало о том, что первая стадия расщепления соли I произошла согласно схеме 37. Отсутствие изопрена и наличие диметиламина наводило на мысль об образовании альдегида за счет обеих непредельных групп промежуточно образовавшегося диенаммониевого катиона. Нами было высказано предположение, что действующей силой во взаимодействии обеих этих групп является α -нуклеофильная атака по 1,3-диеновой группировке, приводящая к шестичленному циклическому переносу электронов, сопровождающемуся внутримолекулярным С-алкилированием по схеме 38.



Справедливость схемы была подтверждена результатами водно-щелочного расщепления аналогичного типа 1,4-диаммониевых солей, приводящего к образованию альдегидов с количеством углеродных атомов, равным сумме углеродных атомов общей и аллильного типа групп [67—69]. Реакция имеет общий характер и присуща аммониевым солям, способным в водно-щелочной среде в результате той или иной реакции образовать енаммониевую соль, содержащую также 2,3-непредельную группу [70]. Такими являются, например, соли общей формулы II, содержащие β -галогидалкильную [71, 72] или β -триалкиламмонийалкильную группы [73, 74].



Свежеприготовленный раствор гидроокиси триметил-2-хлорэтиламмония при стоянии нейтрализуется уже при комнатной температуре, после удаления воды остается чистый хлористый нейрин [75]. В согласии с этим при водно-щелочном расщеплении солей, содержащих наряду с 2-3-непредельной группой 2-хлорэтильную, с высоким выходом образуются продукты перегруппировки-расщепления [71].

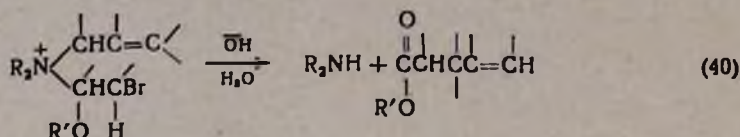
В водно-щелочной среде дегидрохлорирование легко происходит уже при комнатной температуре. Можно было надеяться выделить промежуточную аллиленаммониевую соль. Однако попытка осуществить это взаимодействием водных растворов эквимольных количеств соли и едкого кали не увенчалась успехом. Щелочь полностью расходуется, образуется лишь 0,5 г-ат нонного хлора на 1 моль исходной соли, и половина взятой в реакцию соли возвращается без изменения [71]. Следовательно, в этих условиях скорость первой стадии реакции — дегидрохлорирования, значительно уступает скорости второй стадии, т. е. перегруппировки-расщепления. Изменить соотношение скоростей обеих стадий реакции удалось как растворителем, так и температурой [76]. В 80% метанольно-водном растворе при 20—25° после 24-часового взаимодействия эквимольных количеств хлористой и бромистой солей диметил-(3-метилкротил) (2-галоидэтил) аммония и едкого натра дегидрохлорирование происходит на 72 и 78%, выходы альдегида достигают 67 и 79%, соответственно. При этом основная часть диметиламина, естественно, остается в реакционной смеси в виде галондоводородной соли. Примерно аналогичные результаты получаются и под действием метилата натрия в метаноле. При этом вторая стадия настолько замедляется по сравнению с первой, что при 20-часовом взаимодействии при 0° дегидробромирование соли достигает 82%, выход альдегида всего 27%. При последующем стоянии реакционной смеси при комнатной температуре выход альдегида достигает 80%.

По влиянию на скорость перегруппировки-расщепления растворители располагаются в следующей последовательности: вода > спирт > ацетонитрил [76].

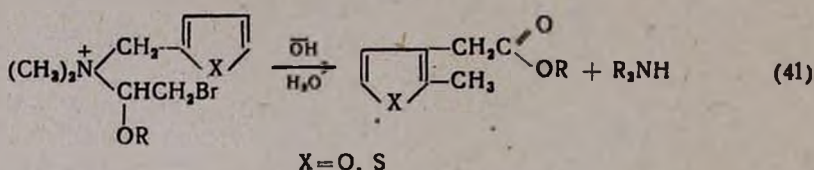
В системах с конкурирующими реакциями замещения и отщепления последняя обычно имеет большую энергию активации, в силу этого сильнее ускоряется при повышении температуры. Эта закономерность, надо полагать, распространяется и на систему с последовательно происходящими реакциями отщепления и замещения. Вторая стадия — перегруппировка образовавшейся енаммониевой соли, представляет собой, на наш взгляд, нуклеофильное замещение с переносом реакционного центра, сопровождающееся внутримолекулярным С-алкилирова-

нием. Следовательно, при повышении температуры первая стадия — отщепление галоидоводорода, должна сильнее ускоряться, чем вторая. И действительно, при взаимодействии заранее подогретых до 90—95° водных растворов эквимольных количеств соли и едкого натра с последующим 30-минутным нагреванием на кипящей водяной бане дегидрохлорирование достигает 87, выход альдегида 50% [76].

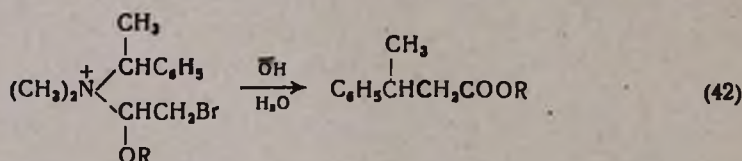
В результате перегруппировки-расщепления солей общей формулы, содержащих наряду с аллильного типа группой α -алкокси- β -бромэтильную, естественно, образуются эфиры карбоновых кислот (схема 40) [77—79].



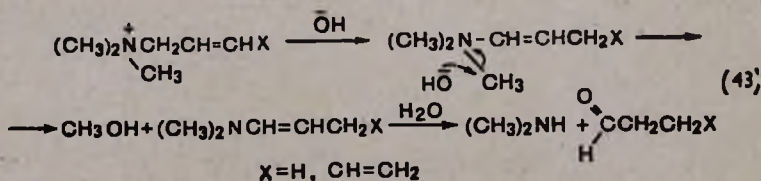
В качестве аллильного типа группы могут выступать фурфурильная и тенильная [80].



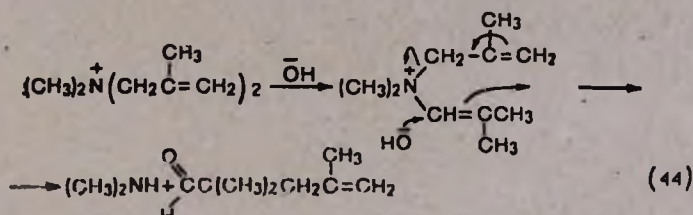
Бензильная и α -метилбензильная группы вовлекаются в перегруппировку-расщепление без участия ароматического кольца [81].



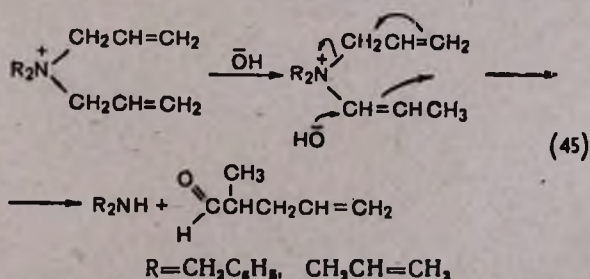
О возможности использования аллильной группы в качестве потенциально-алкенильной свидетельствовал ряд литературных данных. Лукеш с сотр. показали, что среди продуктов расщепления гидроокиси триметилаллиламмония [82] и триметил-2,4-пентадениламмония [83] имеются диметиламин и карбонильные соединения — пропионовый альдегид в первом случае и продукт кротоновой конденсации 4-пентенала во втором. Схема образования этих соединений включала перемещение кратной связи в α, β -положение.



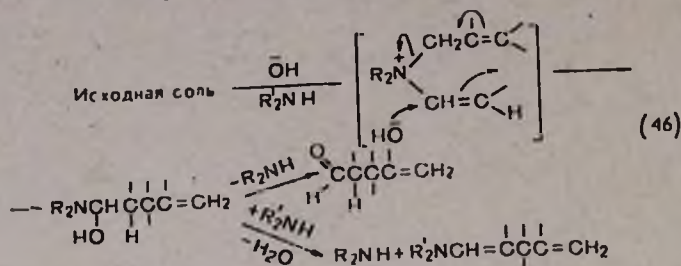
Справедливость этой схемы не вызывала сомнения. Отсюда следовало, что при наличии в аммониевом комплексе более одной 2,3-непредельной группы в условиях водно-щелочного расщепления может иметь место перегруппировка-расщепление. Исследования показали, что не любая 2,3-непредельная группа может быть использована для этой цели. Склонность к изомеризации находится в зависимости как от природы, так и от положения заместителя в аллильной группе. Из [83] явствует, что винильная группа в γ -положении аллильной не препятствует изомеризации кратной связи в α,β -положении. В отличие от этого алкильный заместитель в γ -положении аллильной группы препятствует изомеризации [84], а γ -алкоксиметильный заместитель не препятствует [85]. Алкильный заместитель в β -положении аллильной группы способствует изомеризации—диметилди(металлил)аммоний [86] образует 2,2,4-три-метил-4-пентеналь с количественным выходом.



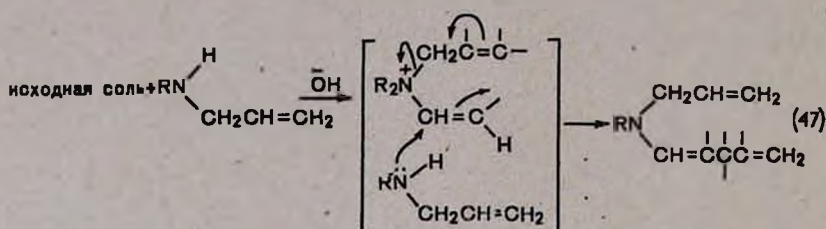
Как уже указывалось, Ингольд [30], подвергнув расщеплению гидроокись дибензилдиаллиламмония, получил в качестве продуктов реакции дибензиламин и акролеин. Не давая объяснения такому необычному протеканию реакции, автор пишет: «другие примеры такого уникального отщепления будут разыскиваться». Полученные нами данные давали основание предполагать, что Ингольд имел дело с реакцией перегруппировки-расщепления, и что в продуктах реакции, наряду с дибензиламином должен быть 2-метил-4-пентеналь, а не акролеин. Проверка показала, что, действительно, это так. В продуктах реакции не удалось обнаружить и следов акролеина [87]. Перегруппировка-расщепление имела место и в опытах Каурса и Гофмана (1857 г.) по расщеплению гидроокиси тетрааллиламмония [88], но также осталась незамеченной авторами. В результате расщепления этой гидроокиси [86] наряду с триаллиламином, выделенным Каурсом и Гофманом, образуются и продукты перегруппировки-расщепления—диаллиламин и 2-метил-4-пентеналь [86].



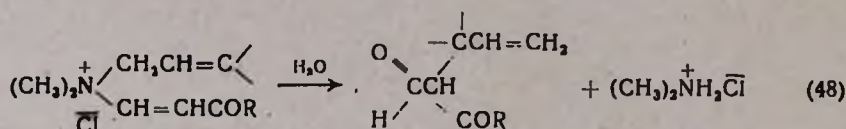
При наличии водородного атома в β -положении 1,2-непредельной группы в зависимости от условий реакции можно получить как альдегид, так и соответствующий енамин [89] согласно схеме 46.



Добавляя к реакционной смеси вторичный амин, содержащий аллильного типа группу, можно получить смешанный третичный амин, содержащий как 1,2- так и 2,3-непредельные группы.

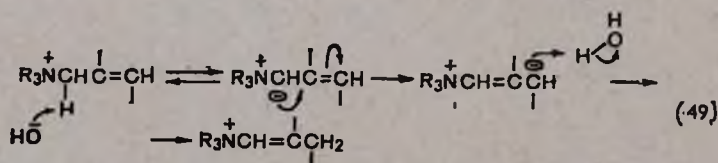


Соли диалкил- β -кетовиниламмония, имея готовую 1,2-непредельную группу, подвергаются перегруппировке-расщеплению и в отсутствие щелочи под действием воды при комнатной температуре [90].



В водно-щелочной среде получают соответствующие непредельные кетоны.

Поскольку в аммониевых солях 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 карбаниона. Далее карбанионный центр перемещается в γ -положение и присоединяет протон.

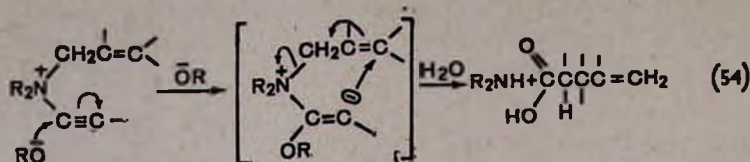


Таким образом, миграцию кратной связи можно рассматривать как своего рода внутримолекулярный аналог нуклеофильного присоедине-

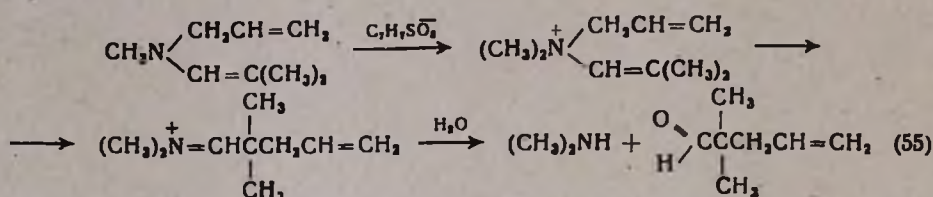
$$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{N}^+\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CX} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{R}_3\text{N}^+\text{CH}=\text{C}=\text{CX} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}_3\text{N}^+\text{CH}=\text{C}(\text{H})=\text{CX} + \text{OH}^- \end{array} \quad (2)$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{C}=\text{C}- \\
 | \\
 (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{H}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{HO}^-}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{C}=\text{C}- \\
 | \\
 (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{HO}^-}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{C}=\text{C}- \\
 | \\
 (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}- \\
 | \\
 \text{H}
 \end{array}
 + \text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \quad (51)$$
$$(C_2H_5)_2N^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \end{array} \bar{\text{O}}\text{H} \quad (C_2H_5)_2\text{NH} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{CHCH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CHCH}_3 \end{array} \quad (52)$$
$$R_2N^+ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow R_2\text{NH} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CC} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array} \quad (53)$$

615

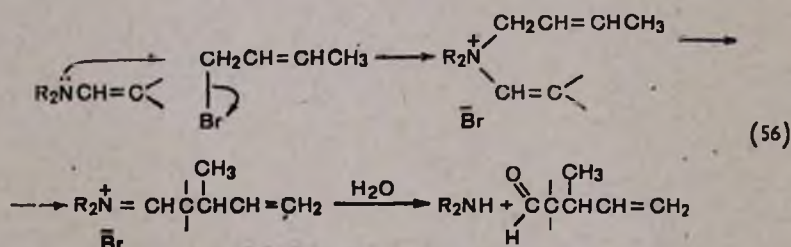
Sp²-гибридизации, благодаря чему шестичленный механизм становится легко осуществим.



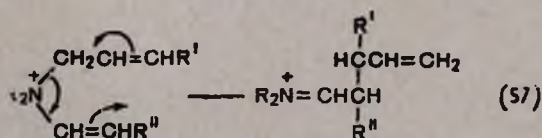
Родственным перегруппировке-расщеплению является внутримолекулярное С-алкилирование альдоенаминов в апротонных средах. Легкость перегруппировки аллиленаммониевой соли в иммониевую наглядно показана Бранноком и Бурпит [92], установившими в 1961 г., что вполне стабильный метилаллилизобутениламин после перевода в метилтозилат и последующего гидролиза образует 2,2-диметил-4-пентеналь.



В том же 1961 г. Опитцем [93] было показано, что С-алкилирование альдоенаминов бромистым кротилом почти полностью происходит с аллильной изомеризацией кротильной группы, что свидетельствует о двухстадийности процесса (схема 56).



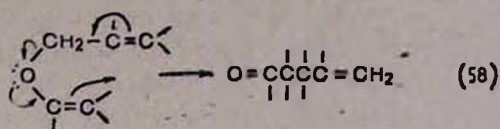
Считается, что перегруппировка аллиленаммониевых солей в иммониевые происходит по типу клайзеновской перегруппировки аллилвиниловых эфиров в результате 3,3-сигматропии.



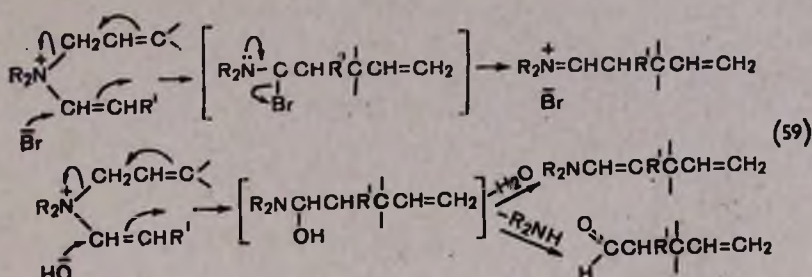
Однако надо полагать, что сходство здесь скорее внешнее, формальное, а не по существу.

В случае клайзеновской перегруппировки, обычно требующей на-

гревания, не следует забывать о возможности внутримолекулярного содействия со стороны неподеленной пары гетероатома.

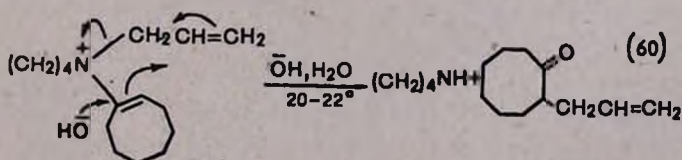


В перегруппировке енаммониевой соли как в апротонных средах, так и в наших опытах, т. е. в водно-щелочной среде, принимают участие имеющиеся в реакционной среде нуклеофильные реагенты—анион енаммониевой соли в первом случае и гидроксильные ионы во втором.



В пользу участия нуклеофильных реагентов свидетельствует, по-видимому, наблюдавшийся Опитцем [94] особенно быстрый переход енаммониевой соли в иммониевую в процессе прессования с бромистым калием.

Согласно Опитцу, енаммониевая соль, полученная из циклооктенилпирролидина и бромистого кротила, «исключительно стабильна, несмотря на то, что по моделям не видно стерических затруднений для перегруппировки этой соли» [94]. Следовательно, отсутствие чисто внутримолекулярных стерических препятствий еще недостаточно, необходимо и доступ внешних воздействий. Можно было ожидать, что для гидроксильных ионов, менее объемистых и более нуклеофильных, чем ионы брома, возможность нуклеофильной атаки будет обеспечена. И действительно, бромаллилат циклооктенилпирролидина, вполне устойчивый в условиях продолжительного нагревания его водного раствора на кипящей водяной бане, легко и с высоким выходом подвергается перегруппировке-расщеплению под действием 5% водного раствора едкого кали при комнатной температуре (схема 60) [95].

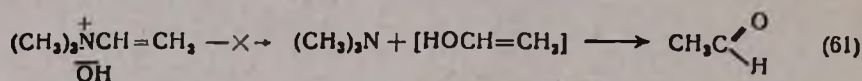


Таким образом, перегруппировка-расщепление представляет собой внутримолекулярное С-алкилирование в результате нуклеофильного заме-

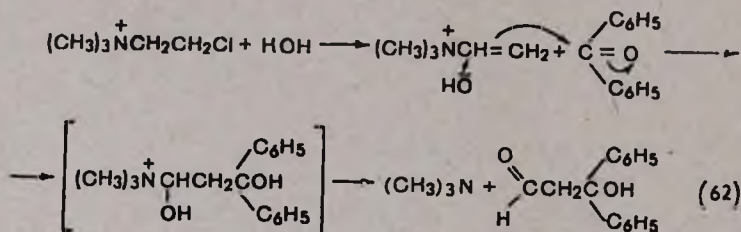
щения с переносом реакционного центра, осуществляющегося посредством шестичленного циклического переноса электронов.

Реакция перегруппировки-расщепления помогла нам в выяснении механизма некоторых реакций. Среди них особенно интересным представляется нам выяснение механизма образования карбоновых кислот при водно-щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих полигалоидалкильную группу.

Первоначально предложенная нами схема включала в себя дегидрохлорирование с участием водородных атомов α - и δ -положений, нуклеофильное замещение у α -углеродного атома образовавшейся непредельной группы и гидратацию [11]. В этой схеме вначале нас смущало и казалось маловероятным лишь допущение нуклеофильного замещения у α -углеродного атома α, β -непредельной группы аммониевого комплекса, поскольку известно, что наличие арильной или алкенильной группы облегчает нуклеофильное замещение у остальных групп, входящих в аммониевый комплекс. Что касается литературного примера нуклеофильного замещения у винильной группы [96], то он оказался ошибочным (схема 61).



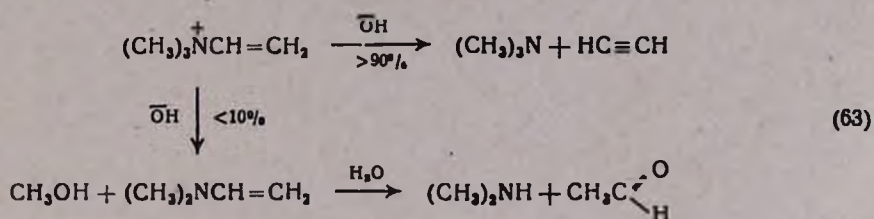
Это было установлено в процессе изучения взаимодействия хлористого триметил-2-хлорэтиламмония с бензофеноном и порошком едкого кали в среде абсолютного эфира при комнатной температуре [23]. Эксперимент этот ставился с целью выяснения возможности межмолекулярного C-алкилирования по схеме 62.



Первая стадия реакции — образование нейрина, была установлена ранее при синтезе триметил(2,3-дибромэтил)аммония исходя из триметил(2-хлорэтил)аммония [18]. Однако вместо ожидаемого по схеме 62 соединения был получен тетрафенил-1,4-бутиндиол, что указывало на наличие в реакционной смеси ацетилена [97]. Ацетилен мог образоваться в результате β -отщепления промежуточно образующегося нейрина. Так, совершенно случайно было установлено, что щелочное расщепление нейрина приводит к образованию ацетилена.

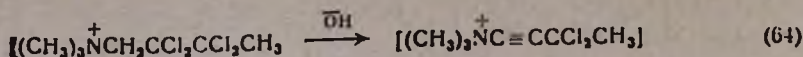
Расщепление нейрина и щелочное расщепление хлористого нейрина изучалось многими авторами, однако ни у кого из них нет указаний на образование ацетилена. Так, например, Майер и Хопф пишут: «Сухая

перегонка нейрина дает только небольшое количество диметилвинил-амина, главная часть расщепляется на триметиламин и виниловый спирт, который можно выделить лишь в виде уксусного альдегида». С целью улавливания уксусного альдегида и метилового спирта авторы пропускали отходящие пары через нагретую до 50° трубку, заполненную кусками металлического кали. По-видимому, этим следует объяснить то, что авторы не заметили образования ацетилена. Трудно понять, почему последующие исследователи нейрина и хлористого нейрина также не заметили образования ацетилена. Гарднер с сотр. [98] в результате изучения расщепления нейрина приходят к выводу, что он распадается на триметиламин и уксусный альдегид. Однако последний в продуктах реакции ими не был обнаружен, что авторы объясняли неустойчивостью его в щелочной среде. Все вышеизложенное побудило нас ближе изучить водно-щелочное расщепление хлористого триметил-β-хлорэтиламмония [23]. Выяснилось, что при комнатной температуре под действием 15% водного раствора едкого кали дегидрохлорирование с образованием нейрина завершается за 2—3 часа. В этих условиях реакция не сопровождается расщеплением. Последнее имеет место под действием концентрированных водных растворов щелочи и при нагревании. При этом безазотистым продуктом реакции оказывается ацетилен с выходом свыше 90%. Следовательно, карбонильное соединение образуется в результате нуклеофильного замещения у метильной, а не у винильной группы, и то лишь в незначительной степени (схема 63).

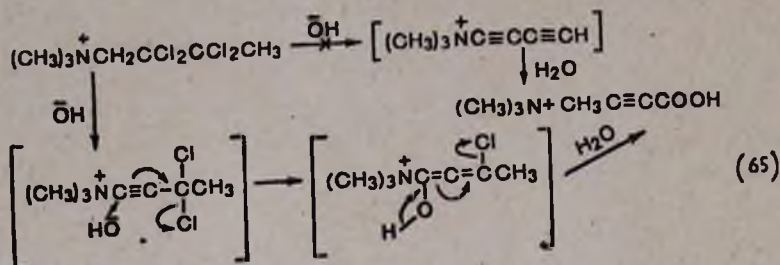


Таким образом, имеющийся в литературе пример, свидетельствующий о возможности нуклеофильного замещения у α-непредельного атома α,β-непредельной группы аммониевого соединения, оказался ошибочным. В связи с исследованиями по перегруппировке-расщеплению, для объяснения которой в качестве действующего акта приняли α-нуклеофильную атаку, естественно, у нас вновь возникли сомнения относительно схемы образования карбоновой кислоты, но уже в ином плане. В случае правильности схемы с α-нуклеофильной атакой еще более сомнительным, чем допущение замещения у α-углеродного атома 1,3-бутадиинильной группы, является само образование триметил(1,3-бутадиенил)аммония, поскольку последнее могло иметь место только при условии большей протонной подвижности δ-Н по сравнению с α-Н или их одинаковой подвижности. Вне всякого сомнения, скорость дегидрохлорирования за счет α-водородных атомов в аммониевой соли должна быть больше. Следовательно, минерализации атомов хлора γ-положения

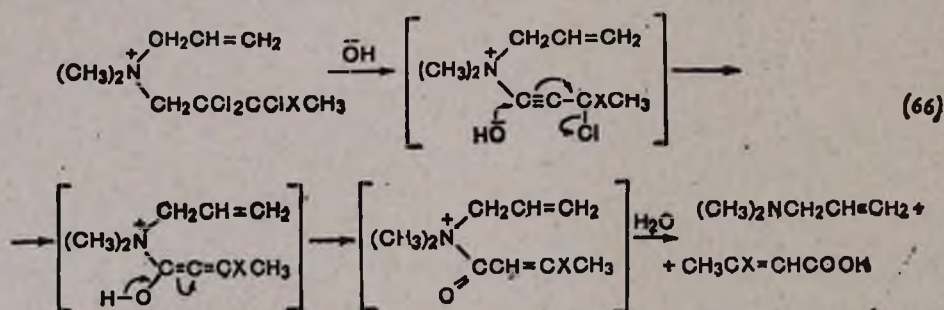
должна предшествовать стадия образования 1,2-тройной связи (схема 64).



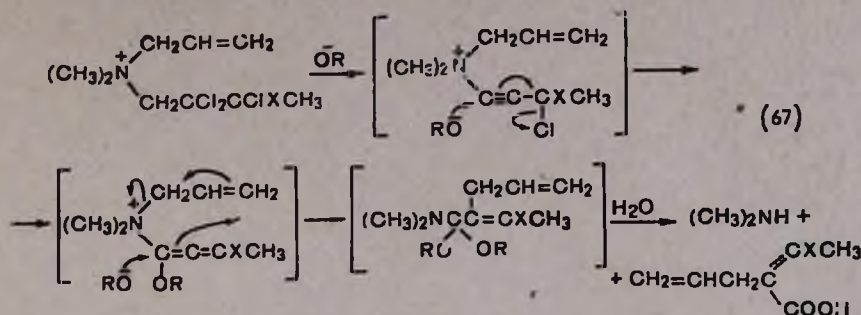
Последнее исключает дальнейшее дегидрохлорирование, т. к. вслед за ним произойдет α -нуклеофильная атака, что неминуемо приведет к выбросу ионов хлора из γ -положения (схема 65).



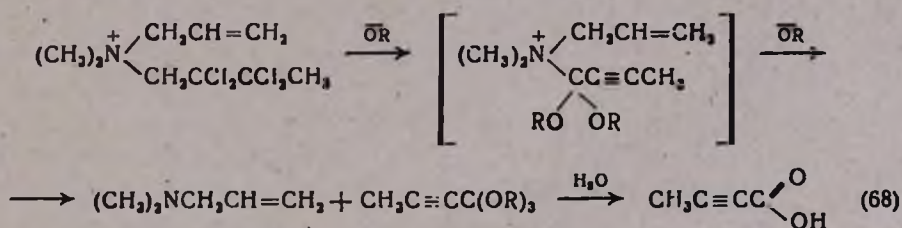
Не сомневаясь в справедливости этой схемы, мы все же сочли нужным подтвердить ее экспериментально с помощью перегруппировки-расщепления. Старая схема при наличии наряду с полигалогидалькильной аллильной группы допускает возможность перегруппировки-расщепления с образованием карбоновой кислоты за счет обеих названных групп. В отличие от этого, согласно новой схеме, при этом должна образоваться кислота только за счет полигалогидалькильной группы (схема 66).



В результате водно-щелочного расщепления диметилаллил(2,2,3-трихлорбутил)аммония и диметилаллил(2,2,3-трихлор-3-метилбутил)аммония [14] были получены диметилаллиламин и соответственно кротоновая и β -метилкротоновая кислоты, что свидетельствует против старой схемы. Для солей, содержащих в положении 3 лишь один атом хлора, новая схема допускает возможность перегруппировки-расщепления при условии фиксации аллильной стадии. И действительно, заменив водную щелочь спиртовым раствором алкоголята натрия, нам удалось осуществить перегруппировку-расщепление и в результате последующего гидролиза получить соответствующую кислоту и диметиламин (схема 67).



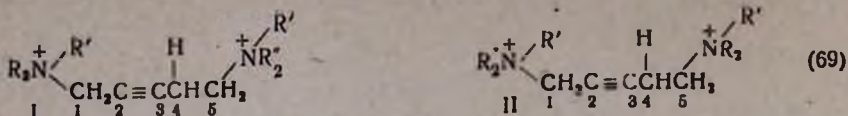
Как и следовало ожидать, в результате взаимодействия диметилаллил (2,2,3,3-тетрахлорбутил) аммония со спиртовым раствором алкоголята натрия были получены диметилаллиламин и ортоэфир тетроловой кислоты [14].



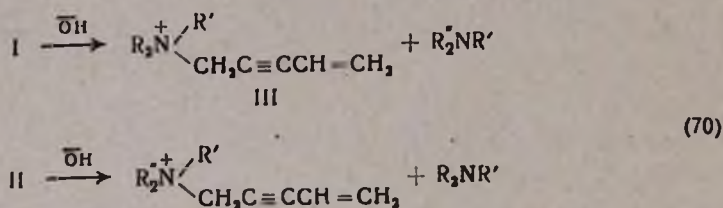
Эти результаты не только привели к уточнению механизма образования карбоновой кислоты при водно-щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих 2,2,3- и 2,2,3,3-полигалондалкильную группу, но и подтвердили механизм перегруппировки-расщепления, включающий нуклеофильную атаку по α -углеродному атому α,β -непредельной группы в аммониевой соли.

Катализируемая основаниями внутримолекулярная циклизация солей четырехзамещенного аммония

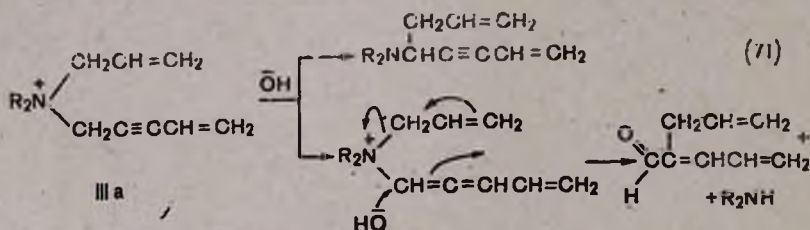
Уже в первых работах Гофмана указывается, что гидроокиси четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с другими алкильными группами этильную, расщепляются преимущественно за счет последней. Картина, как известно, меняется при наличии в аммониевом комплексе 2,3-непредельной группы, имеющей водородный атом в 4-положении. При этом имеет место 1,4-отщепление с образованием соединения с сопряженными кратными связями. Предпочтительное 1,4-отщепление в аммониевых солях, содержащих 2,3-непредельную группу, согласуется с представлением, что решающим фактором в этих реакциях является степень подвижности соответствующего водородного атома. С целью выяснения предпочтительности реакций 1,2- или 1,4-отщепления при одинаковой степени подвижности водородных атомов исследовались 1,5-бис(гриялкиламмоний)-2-пентины и -2-пентены [99, 100] с различным составом алкильных групп у азота в 1- и в 5-положении (схема 69).



Соединения эти удобны тем, что строение их общей группы обеспечивает как 1,2-, так и 1,4-отщепление за счет одного и того же водородного атома. Водно-щелочное расщепление этих солей происходит ступенчато. Легко идущая уже при 20° реакция ограничивается лишь отщеплением одной молекулы третичного амина с образованием моноаммониевой соли, для отщепления второй молекулы [101] требуется нагревание (100—110°). Выяснилось, что природа отдает предпочтение кратчайшему пути; основным является β-отщепление.



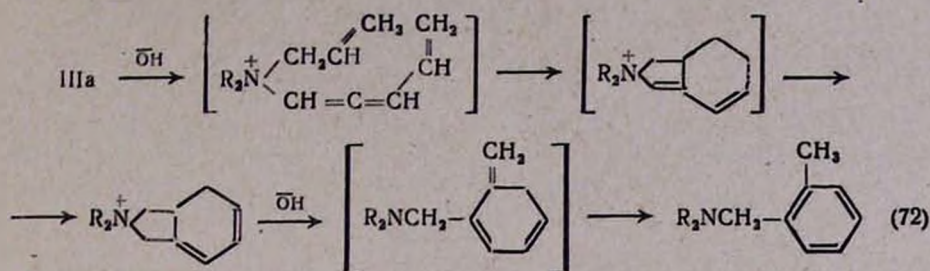
В образовавшейся триалкил(3-винилпропаргил)аммониевой соли протонная подвижность α-водородного атома должна быть выше, чем у исходной соли. В связи с этим в случае 1,5-диаммониевой соли, содержащей аллильную группу, во второй стадии расщепления можно было ожидать образования продуктов стивенсовской перегруппировки, а также перегруппировки-расщепления (схема 71).



И действительно, образовались высококипящий амин ожидаемого состава, небольшие количества вторичного амина и карбонильное соединение C₈H₁₀O состава. Однако амин оказался не продуктом стивенсовской перегруппировки, а N,N-диалкил(2-метилбензил)амином. И опять случай помог нам совместно с Тагмазяном открыть интересную реакцию, названную нами «циклизация-расщепление» [102], поскольку расщеплению предшествует циклизация.

Дальнейшие исследования проводились на бромаллплате диалкил[3-алкенил(арил)пропаргил]аминов, получаемых из алкенил(арил)-ацетиленов по реакции Манниха. Реакция распространяется на соли, содержащие вместо аллильного типа группы пропаргильную, а также на другие системы. Стадию циклизации можно представить схемой 72,

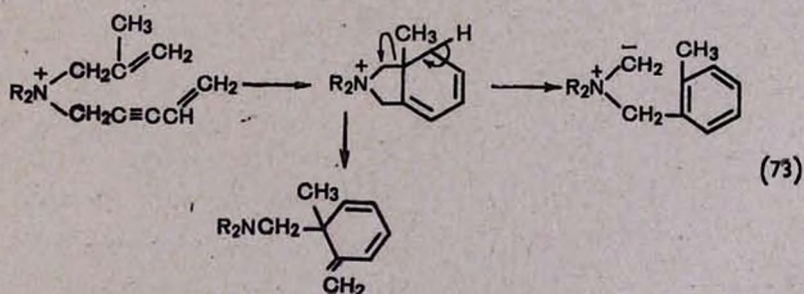
включающей прототропную изомеризацию с образованием 3-алкенилалленильной группы [102, 103]. В отсутствие щелочи циклизация этих солей не имеет места.



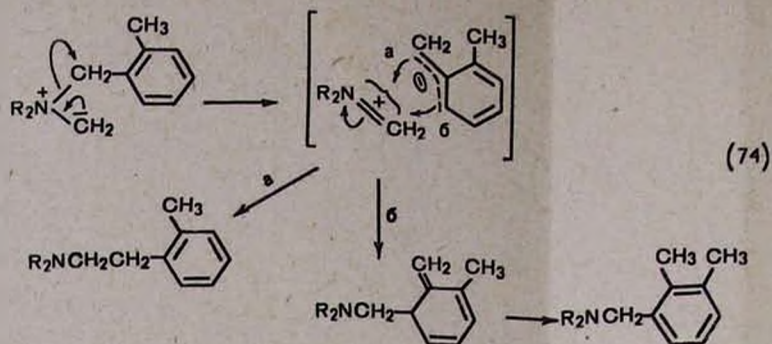
Поскольку в этой стадии щелочь не тратится, ее можно осуществить в присутствии каталитических количеств щелочи [104]. Циклизация обычно происходит легко и с саморазогреванием, так же циклизуются и соли диалкил (3-фенилаллил) (3-винилпропаргил) аммония с образованием соответствующих солей 2,2-диалкил-4-фенил-3 α ,4-дигидроиндолиния [105].

В тех случаях, когда для исходной соли возможны в сильно щелочной среде конкурирующие реакции — гофмановское отщепление, стивенсовская перегруппировка, перегруппировка-расщепление и др., для получения лучших выходов продуктов циклизации-расщепления реакцию следует проводить двухстадийно: сначала в мягких условиях в присутствии каталитических количеств щелочи осуществлять циклизацию и только потом добавить в реакционную смесь необходимое количество щелочи для расщепления [106].

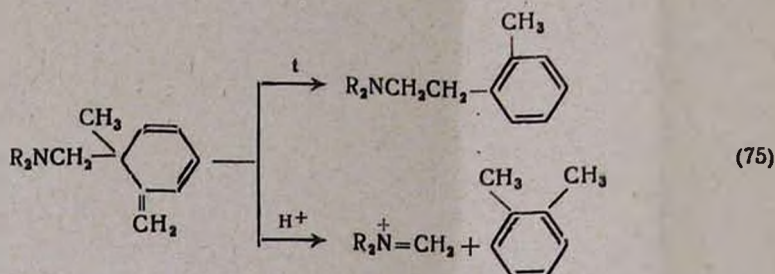
Интересные результаты можно было ожидать при циклизации солей, содержащих метиллильную группу [107]. Строение продуктов их циклизации исключает возможность 1,2-отщепления. Имеется лишь возможность расщепления в результате протонизации водородного атома метиленовой группы циклогексадиенового кольца, что может привести или к разрыву С-С связи с образованием илида или к продукту 1,6-отщепления — окзометиленамину (схема 73).



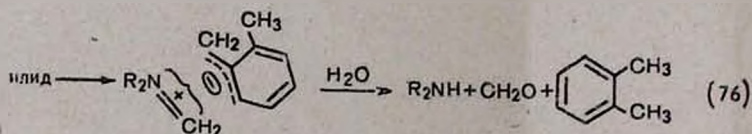
Илид может претерпеть перегруппировку Стивенса (а) или Соммеле (б) (схема 74).



Экзометиленамин, согласно литературным данным о сходно построенных аминах [108], под действием нагревания может изомеризоваться в диалкил-β-арилэтиламин, а под действием соляной кислоты отщепить диметилметилениммониевый ион с образованием о-ксилола (схема 75).

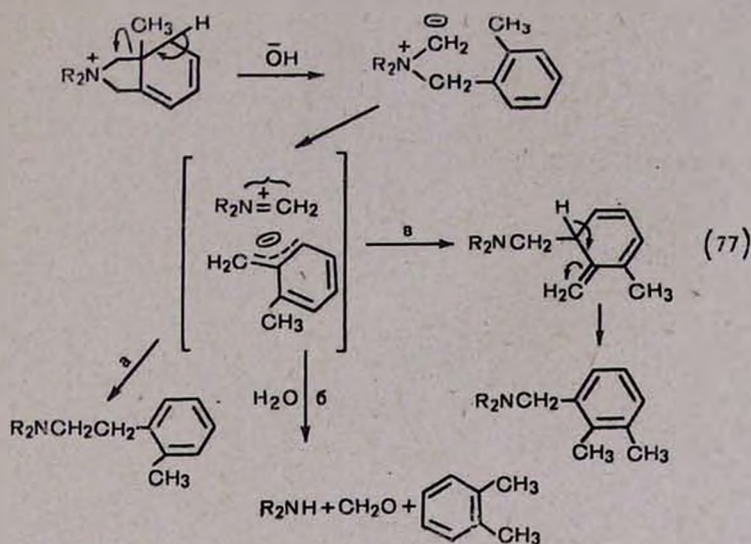


И действительно [107], в результате водно-щелочного расщепления диметилметаллил(3-винилпропаргил)- и -(3-изопропенилпропаргил)аммониевых солей были получены соответствующие диметил-β-фенилэтиламины, ароматический углеводород, диметиламин и формальдегид. Однако ароматический углеводород, вторичный амин, формальдегид могут образоваться в результате превращений не только экзометиленамин, но и илида. Поскольку условия циклизации-расщепления благоприятны для гидролиза, наряду с рекомбинацией ионной пары с образованием продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле может иметь место и гидролиз (схема 76) с образованием вышеназванных соединений



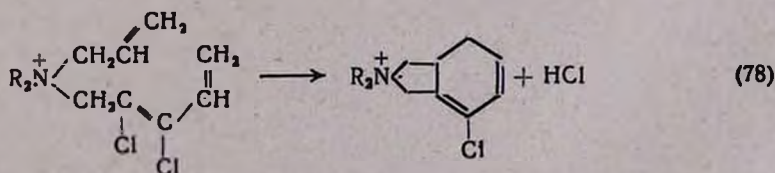
Для выяснения пути образования названных соединений мы провели эксперимент в условиях, исключающих превращения экзометиленамин. Сначала в мягких условиях были получены продукты циклизации, выделены в чистом виде и затем при 70 и 30° подвергнуты щелочному рас-

щеплению. Продукты реакции не подвергались кислотной обработке. Однако все попытки выделить или хотя бы спектральным путем установить в продуктах реакции наличие экзометиленамин не привели к положительным результатам. Это дает основание предполагать, что при щелочном расщеплении 2,2-диалкил-3 α -метил-3 α ,4-дигидроизоиндолиниевых солей, лишённых возможности ароматизации через обычное β -отщепление, ароматизация циклогексадиенового кольца осуществляется посредством разрыва С-С связи с образованием метиленилида, дальнейшие превращения которого и приводят к конечным продуктам реакции согласно схеме 77.

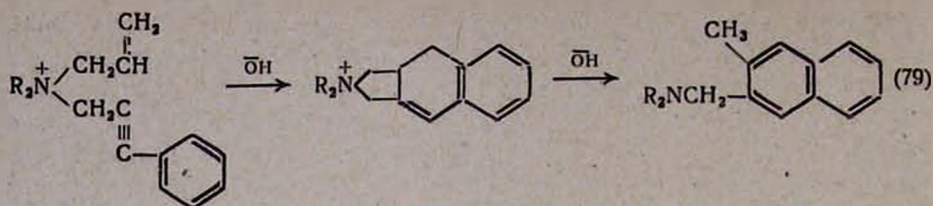


В качестве потенциальной 3-алкилпропаргильной группы были использованы 3-хлор-2,4-алкадиенильные группы [109—111].

Изучение солей, содержащих 2,3-дихлор-2,4-алкадиенильную группу, показало, что наличие хлора в названной группе не только не препятствует, а наоборот, в сильной степени облегчает циклизацию [112], которая происходит и в отсутствие щелочи с отщеплением HCl.

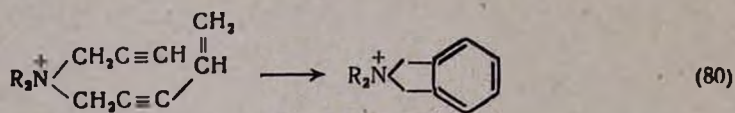


Циклизация-расщепление присуща и солям диалкилаллил(3-арилпропаргил)аммония [104, 106, 113]. Однако для получения высоких выходов продуктов реакцию следует вести двухстадийно.

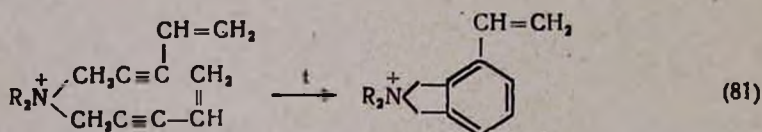


Водно-щелочное расщепление бромистого диметилаллил(3-фенилпропаргил)аммония изучалось ранее японскими исследователями Исей и Хираока [114]. Ими был выделен лишь продукт стивенсовской перегруппировки с 22% выходом. Проверка показала, что и в условиях [114] наряду с продуктом перегруппировки образуется продукт циклизации [104], который в условиях [114] не подвергается расщеплению и ускользнул от внимания исследователей.

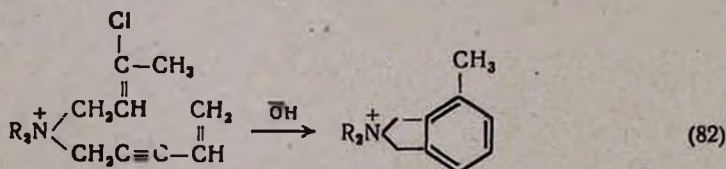
Циклизация солей, содержащих в качестве β, γ -непредельной группы пропаргильную или потенциально пропаргильную [115—120], естественно, приводит к образованию солей изоиндолиния.



Заслуживает внимания то, что соли диалкилди(3-алкенилпропаргил)аммония [117] циклизуются и в отсутствие щелочного агента многочасовым нагреванием их водных растворов. В присутствии щелочи циклизация сильно ускоряется.



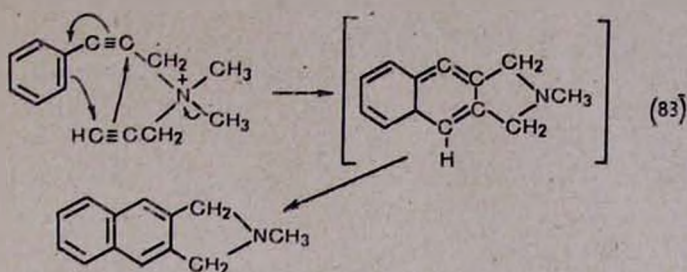
В качестве диенофильного фрагмента можно использовать 3-хлор-2-бутенильную группу [116, 118, 119]. Экспериментально установлена способность названной группы непосредственно вовлекаться в циклизацию [118, 120].



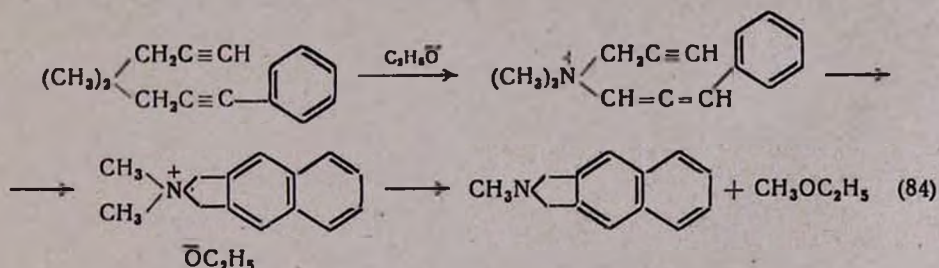
Исключительно легко, почти с количественным выходом циклизуются и соли диалкилпропаргил(3-арилпропаргил)аммония в водном растворе в присутствии каталитических количеств щелочи [104, 115].

Впервые внутримолекулярную циклизацию с участием пропаргильной и 3-фенилпропаргильной группы наблюдали Исей и Хираока [121] при взаимодействии бромистого диметилпропаргил(3-фенилпропаргил)-

аммония с этилатом натрия в этаноле. В продуктах реакции был обнаружен 2-метил-5,6-бензизоиндолин. Образование последнего представляется авторам по схеме

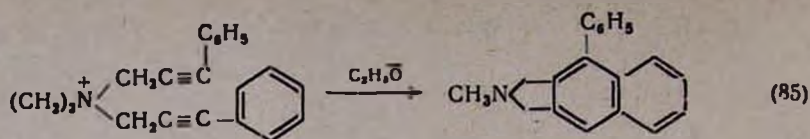


В предложенной схеме маловероятна стадия непосредственного внутримолекулярного циклоприсоединения с промежуточным образованием циклогексатриенового кольца с алленовой системой связей. Рассматривая этот пример как частный случай внутримолекулярной циклизации аммониевых солей, можно было предположить, что первичным продуктом реакции является бромистая соль диметилбензизоиндолиния, и что 2-метилбензизоиндолин, выделенный авторами с небольшим выходом, — вторичный продукт, образующийся в результате нуклеофильной атаки этилат-ионом по N-метильной группе бензизоиндолиниевой соли, ускользнувшей от внимания авторов.



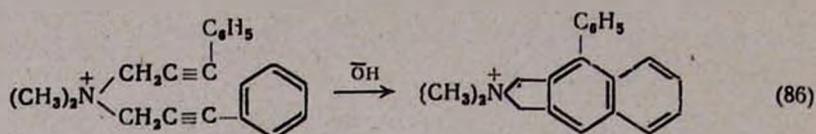
Повторение опыта с внесением изменения лишь в процесс извлечения продуктов реакции показало, что, действительно, и в условиях [121] основным продуктом реакции является бромистая соль 2,2-диметил-5,6-бензизоиндолиния, выделяющаяся в виде блестящих чешуйчатых кристаллов с 50% выходом [104, 115]. Как и следовало ожидать, в наших условиях (в водно-щелочной среде), менее благоприятных для нуклеофильного замещения, единственным продуктом оказывается соль бензизоиндолиния (80—95%). Последняя под действием этилата натрия в этаноле может быть переведена в 2-метилбензизоиндолин с невысоким выходом [122].

Согласно сообщению Исей и Хираока [121], при взаимодействии бромистого диметилди(3-фенилпропаргил)аммония с водным раствором едкого натра и со спиртовым раствором этилата натрия 2-метил-4-фенил-5,6-бензизоиндолин не образуется.

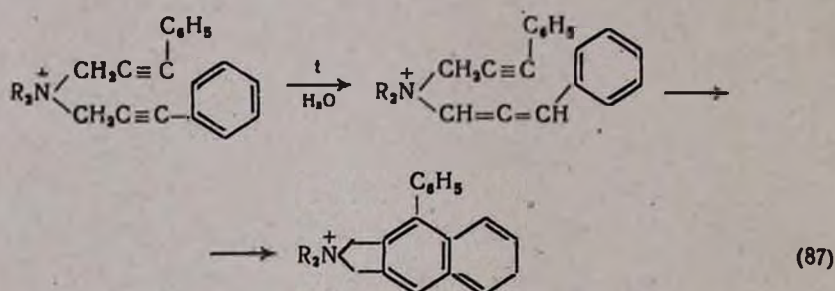


На этом основании авторы приходят к выводу, что названная соль в силу неблагоприятных пространственных факторов не подвергается циклизации.

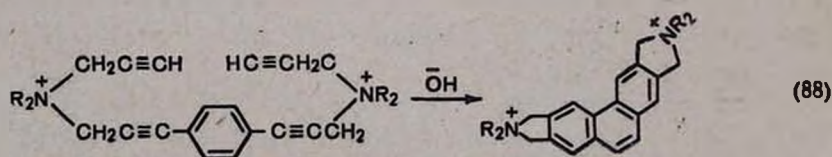
Однако первичным продуктом циклизации названной соли должен быть бромистый 2,2-диметил-4-фенил-5,6-бензизониндолий.



Поэтому отсутствие бензизониндолина в продуктах реакции не может быть указанием на неспособность этой соли к циклизации. На самом деле соли диалкилди(3-арилпропаргил)аммония прекрасно циклизуются в присутствии каталитических количеств щелочи с образованием соответствующих бензизониндолиниевых солей [122, 123] с количественным выходом. Более того, соли эти циклизуются и в отсутствие щелочного агента при продолжительном нагревании их водных растворов [117, 122, 123]. Надо полагать, что и в этих условиях циклизации предшествует изомеризация ацетиленовой группировки в алленовую (схема 87).



Чухаджян показала возможность 2-кратной внутримолекулярной циклизации солей *n*-бис[3-(диалкил-3-фенил-2-пропинаммоний)-1-пропил]бензола в водно-спиртовой среде в присутствии каталитических количеств едкого кали с образованием производного фенантрена [124].



Как уже указывалось, циклизация представляется схемой, включающей стадии изомеризации, циклизации изомеризованной соли и ароматизации продукта циклизации.

В литературе имеются многочисленные примеры катализируемой основанием ацетилен-алленовой изомеризации [125, 126]. Об аналогичной изомеризации в аммониевых солях свидетельствуют результаты водно-щелочного расщепления диалкилаллилпропаргиламмониевых солей, приводящего к отщеплению вторичного амина и образованию карбоильного соединения за счет обеих непредельных групп. Необходимым звеном в миграции ацетиленовой связи также является промежуточный алленовый продукт. Концентрация аллена в каждый данный момент при миграции ацетиленовой связи в ряду ациклических [127] и макроциклических [128] углеводородов очень мала. Она становится заметной лишь в ряду углеводородов средних циклов [129], поскольку ацетиленовая группировка требует линейного расположения четырех, а алленовая — трех атомов, последняя легче включается в сравнительно небольшие циклы.

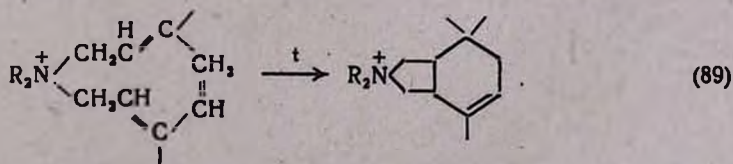
Вторая стадия — аналог широко известных межмолекулярных циклоприсоединений, например, винилаллена с эфиром ацетилендикарбоновой кислоты [126]. Согласно [130], алкенилаллены, вступают в реакцию Дильса-Альдера в более мягких условиях, чем винилацетиленовые изомеры.

Третья стадия — ароматизация циклогексадиенового кольца с экзометиленовой группой в результате одного 1,5- или двух 1,3-перемещений, которая также широко известна.

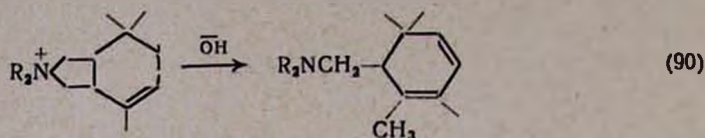
С целью накопления информации для обсуждения вопроса о механизме реакции изучалось влияние структурных и внешних факторов на ее кинетику [131—135]. Полученные результаты не противоречат предложенной схеме. Изучение продолжается.

Внутримолекулярная термическая циклизация типа диенового синтеза

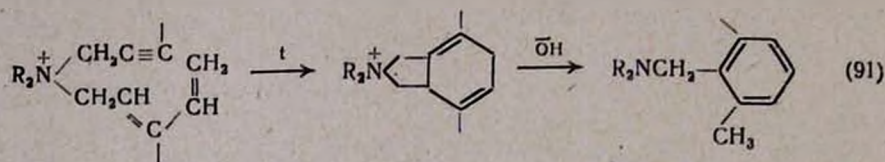
При наличии в аммониевом комплексе наряду с 2,3-непредельной 2,4-алкадиенильной группы можно осуществить термическую циклизацию в отсутствие щелочи, что имеет ряд преимуществ, среди которых главное — исключение конкурирующих реакций (гофмановское отщепление, стивенсовская перегруппировка, перегруппировка-расщепление). Циклизация осуществляется продолжительным нагреванием диметилформамидных, ацетонитрильных или водных растворов. Выходы продуктов циклизации почти количественные [47, 136—139]. В результате циклизации диалкилаллил-2,4-алкадиенильных солей образуются 2,2-диалкилтетрагидроизондолиниевые соли.



Водно-щелочное расщепление последних приводит к образованию соответствующих диалкиламнометилциклогексаниенов с заместителями в кольце



Продуктами циклизации солей, содержащих в качестве диенофильного фрагмента группу пропаргильного типа, являются 2,2-диалкилдигидроизоиндолиниевые соли, водно-щелочное расщепление которых приводит к диалкилбензиламинам.

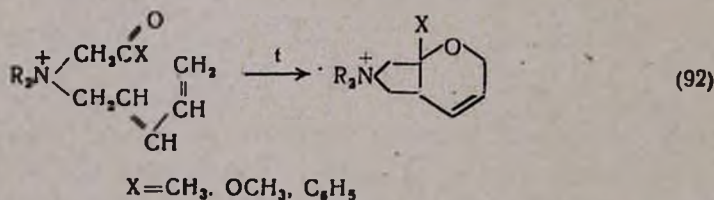


Следует отметить, что амины, содержащие обе необходимые для циклизации группы, после 90-часового нагревания на кипящей водяной бане возвращаются обратно неизмененными, в то время как их гидрохлориды в тех же условиях циклизуются количественно.

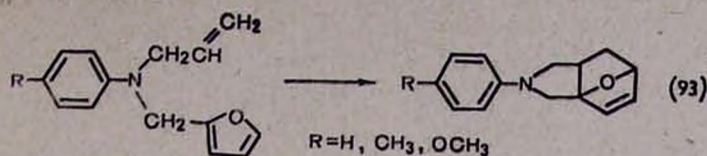
Бромаллилат метилди(2,4-пентадиенил)аминa плавится при 90—100°, при дальнейшем нагревании (150—160°) быстро твердеет и вновь плавится при 328—330°. Он не дает депрессии температуры плавления в смеси с продуктом циклизации названной соли, полученной в результате продолжительного нагревания в водном растворе при 90°.

Таким образом, легкость циклизации обусловлена не только внутримолекулярностью процесса, но и содействием ониевого азота, активирующего реагирующие группы.

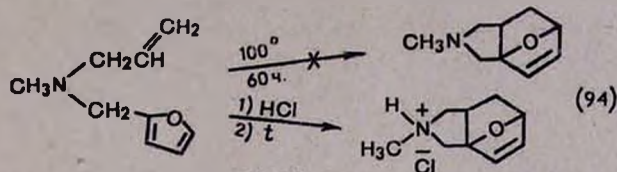
В качестве «дненофильной» группы в циклизацию вовлечены [139] ацетонильная, фенацильная и карбметоксиметильная группы.



В литературе имеются примеры циклизации с участием фурфурильной группы в качестве диенового фрагмента. Так, в [140] показано, что ариламины, содержащие наряду с фурфурильной группой аллильную, при комнатной температуре циклизуются с образованием 2-арилтетрагидро-5,7 α -эпоксизоиндолина.



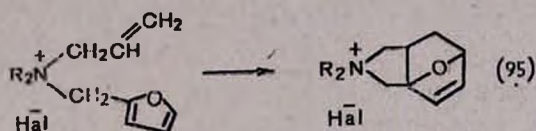
Алифатические аналоги этих аминов не циклизируются [141] ни в вышеуказанных условиях, ни при 60-часовом нагревании на кипящей водяной бане.



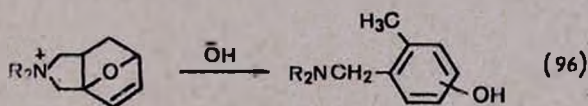
Следовательно, за циклизацию ариламинов ответственна арильная группа, снижающая плотность электронного облака у азота.

Для циклизации алкилаллилфурфуриламинов [141] достаточно перевести их в гидрохлорид и нагревать до 90°.

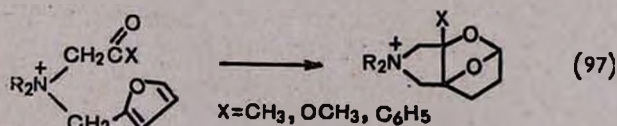
Почти с количественным выходом циклизируются галоидалкилаты алкилаллилфурфуриламинов как при нагревании их в чистом виде, так и в водном растворе [141, 142] с образованием 2,2-диалкил-5,7α-эпокситетрагидроиндолиниевых солей.



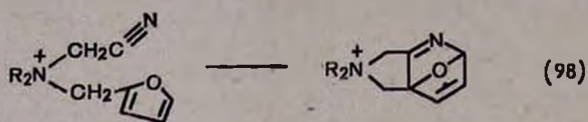
Как и следовало ожидать, в результате водно-щелочного расщепления образуются диалкиламинометильные производные фенола [143].



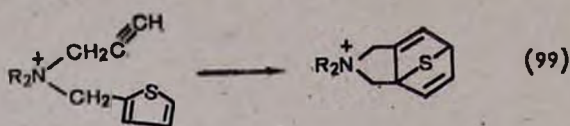
В циклизацию вовлечены в качестве диенофильной ацетонильная, бензильная, карбметоксиметильная группы (схема 97) [141]. Циклизуются и диалкилаллилтиламмониевые соли, правда, при этом требуется более высокая температура (130–140°) и более продолжительное нагревание [144].



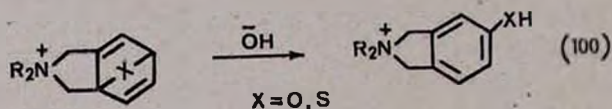
Осуществлялась и циклизация диалкилпропаргилфурфуриламмониевых солей с образованием 2,2-диалкил-5,7 α -эпоксидигидроизондолина. В качестве диенофильной группы использованы также 3-бутильная, цианометильная и цианоэтильная



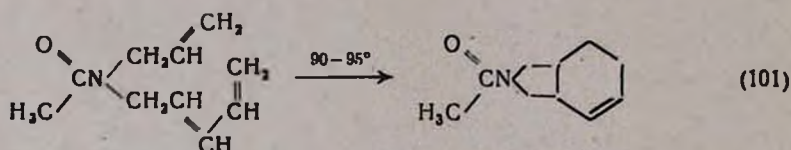
Циклизация диалкилпропаргилтепиламмониевых солей происходит медленнее и приводит к образованию солей 2,2-диалкил-5,7 α -эпитиоидигидроизондолина с высоким выходом [144].



Исключительно легко, под действием водной щелочи происходит раскрытие как эпоксидного, так и эпитио-кольца [145] с образованием 2,2-диалкил-5-оксн- и -5-меркаптоизондолиниевой соли, соответственно.



Циклизуются также амиды кислот, содержащие у азота диеновую и аллильного типа группы [146].



Отсутствие побочных реакций при термической циклизации солей аммония делает их удобными объектами для изучения кинетики циклизации. Вследствие хорошей растворимости в воде исходных солей и продуктов циклизации и различия в их молярных коэффициентах поглощения ультрафиолетового излучения очень легко следить за ходом реакции спектрофотометрическим методом [147—151].

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные далеко недостаточны для составления более или менее близкого к действительности представления о механизме внутримолекулярной циклизации с участием «диеновой» и «диенофильной» групп, связанных посредством трехчленной цепочки, содержащей активирующий центр.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, ДАН Арм.ССР, 6, 143 (1947).
2. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., тех. науки, 3, 563 (1950).
3. А. Т. Бабалян, Н. Г. Вартамян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., тех. науки, 5, 39 (1952).
4. А. Т. Бабалян, А. Г. Терзян, ДАН Арм.ССР, 9, 105 (1948).
5. А. Т. Бабалян, А. Г. Терзян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., тех. науки, 3, 689 (1950).
6. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, Сб. ст., 1, 666 (1953).
7. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., тех. науки, 6, 99 (1953).
8. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, ДАН Арм.ССР, 18, 33 (1954).
9. А. Т. Бабалян, А. Г. Терзян, Изв. АН Арм.ССР, физ. мат., тех. науки, 12, 193 (1949).
10. А. Т. Бабалян, Н. Г. Виртамян, Н. Я. Зурибов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
11. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, ЖОХ, 26, 1945 (1956).
12. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм.ССР, 26, 153 (1958).
13. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 29, 386 (1959).
14. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, Р. Б. Минасян, ДАН Арм.ССР, 39, 99 (1964).
15. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 5, 867 (1969).
16. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 23, 292 (1970).
17. J. Bode, Lieb. Ann., 267, 268 (1892).
18. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, А. Н. Григорян, ЖОХ, 27, 1827 (1957).
19. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобинян, Г. Т. Бабалян, ДАН Арм.ССР, 68, 42 (1979).
20. H. G. Viehe, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 6, 744 (1967).
21. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, М., 1973, стр. 544.
22. W. Hanhart, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1927, 997.
23. А. Т. Бабалян, Л. Х. Гамбуриян, Э. О. Чухаджян, Э. С. Ананян, ДАН Арм.ССР 35, 209 (1962).
24. А. Т. Бабалян, Т. А. Сиакян, А. Х. Гюльназирян, Т. А. Азизян, Арм. хим. ж., 30, 569 (1977).
25. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., тех. науки, 6, 73 (1953).
26. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. А. Григорян, ДАН Арм.ССР, 35, 67 (1962).
27. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
28. М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., тех. науки, 10, 213 (1957).
29. I. V. Braun, Ber., 40, 3933 (1907).
30. C. K. Ingold, L. Hev, J. Chem. Soc., 1933, 66.
31. A. Marquardt, Ber. 19, 1028 (1886).
32. M. Ishisaka, Ber., 47, 2456 (1914).
33. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян, ДАН Арм.ССР, 26, 35 (1958).
34. Jarrousse, C. r., 232, 1424 (1951).
35. W. Schlenk, J. Holtz, Ber., 49, 603 (1916); 50, 274 (1917).
36. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
37. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм.ССР, 28, 67 (1959).
38. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм.ССР, 8, 81 (1955).
39. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Т. А. Азизян, ДАН Арм.ССР, 31, 79 (1960).
40. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
41. М. Г. Инджикян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., тех. науки, 10, 411 (1957).
42. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, ЖОХ, 33, 1773 (1963).

43. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, ЖОрХ, 2, 1984 (1966).
44. Э. С. Ананян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 22, 132 (1969).
45. А. Т. Бабалян, Э. С. Ананян, Э. О. Чухаджян, Арм. хим. ж., 22, 894 (1969).
46. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, К. П. Киримиджян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 23, 602 (1970).
47. К. Ц. Тагмазян, Л. П. Карипетян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 10, 740 (1974).
48. Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриэлян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 11, 325 (1975).
49. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, ДАН Арм.ССР, 58, 100 (1974).
50. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 29, 403 (1976).
51. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
52. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 29, 457 (1976).
53. С. Т. Кочарян, В. С. Воскнян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
54. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Воскнян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 30, 233 (1977).
55. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 977 (1977).
56. С. М. Оганджян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 31, 909 (1978).
57. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 31, 833 (1978).
58. В. В. Григорян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).
59. С. Т. Кочарян, В. С. Воскнян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 416 (1976).
60. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Воскнян, ДАН Арм.ССР, 62, 228 (1976).
61. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
62. В. С. Воскнян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 327 (1977).
63. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Воскнян, ДАН Арм.ССР, 64, 48 (1977).
64. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Воскнян, М. А. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 971 (1977).
65. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм.ССР, 34, 75 (1962).
66. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
67. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 411 (1964).
68. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Минисян, М. Ж. Овакимян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 106 (1965).
69. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОрХ, 2, 2115 (1966).
70. А. Т. Бабалян, М. Н. Инджикян, Tetrah., 20, 1371 (1964).
71. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 34, 416 (1964).
72. Дж. В. Григорян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян, З. А. Калдрикян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 28, 909 (1975).
73. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ДАН Арм.ССР, 35, 173 (1962).
74. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 347 (1965).
75. А. Т. Бабалян, Л. Х. Гамбурян, ДАН Арм.ССР, 55, 181 (1972).
76. А. Т. Бабалян, Л. Х. Гамбурян, В. А. Паронян, ДАН Арм.ССР, 62, 109 (1976).
77. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минисян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 572 (1965).
78. Р. Б. Минисян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 23, 234 (1970).
79. Р. Б. Минисян, М. Г. Инджикян, Ф. С. Киноян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 23, 240 (1970).
80. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Р. Б. Минисян, А. А. Григорян, Арм. хим. ж., 23, 516 (1970).
81. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минисян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 23, 344 (1970).
82. R. Lukes, J. Troyanek, Collect. Czech. Chem. Comm., 14, 688 (1949).
83. R. Lukes, J. Pliml, Collect. Czech. Chem. Comm., 21, 625 (1956).
84. Р. А. Авазова, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 25 (1972).
85. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 351 (1965).

86. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 500 (1965).
87. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН Арм.ССР, 38, 95 (1963).
88. *Sahours, A. W. Hofman, Lieb. Ann.*, 102, 305 (1857).
89. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, П. С. Чобанян, Арм. хим. ж., 30, 987 (1977).
90. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, М. Ж. Овикимян, Р. Б. Минасян, Арм. хим. ж., 22, 23 (1969).
91. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм.ССР, 81, ХН, 560 (1965).
92. K. C. Brannock, R. D. Burplitt, J. Org. Chem., 26, 3576 (1961).
93. G. Oplitz, H. Hellman, H. Mildenerberger, Ann., 649, 36 (1961).
94. G. Oplitz, Lieb. Ann., 650, 122 (1961).
95. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, Р. Б. Минасян, ДАН Арм.ССР, 58, 169 (1974).
96. K. H. Meyer, H. Hopff, Ber., 54, 2274 (1921).
97. А. Т. Бабалян, ЖОХ, 10, 1177 (1940).
98. C. Gardner, V. Karrigan, J. D. Rose, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 789.
99. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Анамян, ДАН Арм.ССР, 38, 157 (1964).
100. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Анамян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 262 (1965).
101. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Анамян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 252 (1965).
102. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабалян, ДАН Арм.ССР, 62, 22 (1966).
103. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабалян, А. Г. Оганесян, ЖОрХ, 4, 1323 (1968).
104. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, Н. А. Абрамян, ДАН Арм.ССР, 48, 54 ((1969)).
105. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, С. М. Оганджиян, Арм. хим. ж., 28, 903 (1975).
106. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, Эл. О. Чухаджян, Ф. С. Кишоян, Арм. хим. ж., 23, 149 (1970).
107. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 19, 685 (1966).
108. S. W. Kantor, C. R. Huuser, J. Am. Chem. Soc., 79, 5520 (1957).
109. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, А. А. Черкезян, ДАН Арм. ССР, 51, 32 (1970).
110. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, А. А. Черкезян, ЖОрХ, 9, 1149 (1973).
111. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, А. А. Черкезян, Арм. хим. ж., 27, 43 (1974).
112. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, Р. П. Бабалян, ЖОрХ, 10, 1633 (1974).
113. Эл. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 10, 46 (1974).
114. Issel Iwai, Tetsuo Hiraoaka, Chem. Pharm. Bull., 11 (12), 1566 (1963).
115. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).
116. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, П. С. Чобанян, Т. А. Азизян, ДАН Арм.ССР, 51, 227 (1970).
117. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).
118. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, ЖОрХ, 7, 2253 (1971).
119. С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 27, 758 (1974).
120. С. Т. Кочарян, Дж. В. Григорян, Т. Л. Разина, В. С. Восканян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 27, 861 (1974).
121. Issel Iwai, Tetsuo Hiraoaka, Chem. Pharm. Bull., 11 (12), 1564 (1963).
122. Э. О. Чухаджян, А. Т. Бабалян, Арм. Хим. ж., 24, 1066 (1971).
123. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, Арм. хим. ж., 29, 173 (1976).
124. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджиян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 977 (1977).
125. Raphael, Acetlentic compaunds in organic slnthesis, London, 1955.
126. D. R. Taylor, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
127. W. Smadja, Compt. rend., 256, 2426 (1963).
128. A. J. Hubert, J. Dale, J. Chem. Soc., 1965, 3118.

129. W. R. Moore, H. R. Ward. J. Am. Chem. Soc., 85, 86 (1963).
130. E. R. H. Jones, H. H. Ice, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1960, 341.
131. А. Т. Бабалян, И. А. Абрамян, ДАН Арм.ССР, 50, 144 (1970).
132. И. А. Абрамян-Бабалян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 19 (1972).
133. И. А. Абрамян-Бабалян, А. В. Атомян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 31 (1972).
134. И. А. Абрамян-Бабалян, М. А. Маркевич, И. С. Морозова, А. Т. Бабалян, ДАН Арм.ССР, 55, 218 (1972).
135. И. А. Абрамян-Бабалян, А. В. Атомян, А. Т. Бабалян, ДАН Арм.ССР, 57, 81 (1973).
136. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмизян, Г. О. Торосян, Арм. хим. ж., 24, 1077 (1971).
137. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмизян, Г. О. Торосян, ЖОрХ, 9, 1156 (1973).
138. К. Ц. Тагмизян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 10, 2082 (1974).
139. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмизян, Г. О. Торосян, Арм. хим. ж., 27, 485 (1974).
140. D. Vllouic, Z. Stojanac, V. Hahn, Tetrah. Lett., 1964, 2071.
141. К. Ц. Тагмизян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 10, 1642 (1974).
142. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмизян, Р. С. Мкртчян, ДАН Арм.ССР, 55, 224 (1972).
143. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмизян, Р. С. Мкртчян, ДАН Арм.ССР, 62, 105 (1976).
144. К. Ц. Тагмизян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 27, 588 (1974).
145. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмизян, Р. С. Мкртчян, ДАН Арм.ССР, 58, 38 (1974).
146. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмизян, Г. О. Торосян, Т. Р. Меликян, Арм. хим. ж., 29, 90 (1976).
147. Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмизян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 27, 752 (1974).
148. Г. О. Торосян, К. Ц. Тагмизян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 350 (1976).
149. К. Ц. Тагмизян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 552 (1976).
150. К. Ц. Тагмизян, Р. С. Мкртчян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 27, 957 (1974).
151. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмизян, А. И. Иоффе, Р. С. Мкртчян, Г. О. Торосян, ДАН Арм.ССР, 58, 275 (1974).

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗИЛАМИНА ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

Ф. О. КАРАПЕТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

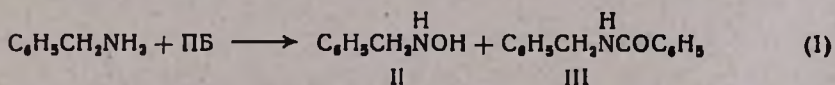
Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 1979

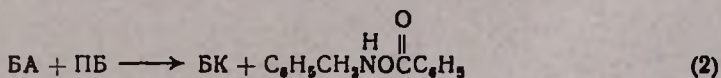
Установлено, что реакция перекись бензоила (ПБ)—бензиламин (БА) в бензоле автокаталитическая. Автокатализ вызван одним из конечных продуктов реакции—бензойной кислотой (БК). Каталитической активностью обладают два аддукта—1 БК:1 БА и 2 БК:1 БА. Первый вызывает несимметричный, а второй—кинетически более активный, симметричный распад ПБ. В обоих случаях затрагивается связь N—N амина. Когда $[ПБ]_0 \cong [БА]_0$, реакция начинается несимметричным расщеплением ПБ, но как только в системе образуется аддукт 2 БК:1 БА, механизм распада ПБ меняется. Оба аддукта изучены ИКС, а продукты реакции—ТСХ. Реакция эта нерадикальная.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 14.

Окисление БА перекисью бензоила впервые изучено Гамбаряном, Чалтыкяном, Бабалян [1] и де Паолини [2]. В работе [1] в качестве основных конечных продуктов реакции изолированы БК и производное гидроксилamina: $C_6H_5COONH-CH_2C_6H_5$, наряду с небольшими количествами бензилгидроксилamina и бензилбензамида. Проводя реакцию в растворе хлороформа, де Паолини изолировал только два последних продукта. На основании полученных результатов де Паолини предложен несимметричный распад ПБ



а Гамбаряном — симметричный распад



Образование II и III авторы [1] объяснили аминлизом I



Из этих двух представлений следует, что суммарная скорость реакции ПБ + БА должна описываться уравнением второго порядка. Однако нами было показано, что реакции ПБ с БА и дибензиламинитом имеют самоускоряющийся характер [3, 4]. Выявлена автокаталитическая роль

БК, являющейся продуктом обеих реакций. На основании кинетических данных в работе [3] показано, что после индукционного периода расход ПБ при условии $[ПБ]_0 \ll [БА]_0$ описывается уравнением

$$-\frac{d[ПБ]}{dt} = k_{эф.} [ПБ] [БА] [БК]^n \quad (4)$$

где $0 < n < 1$ при $[БА]_0 \gg [ПБ]_0$.

В наших работах [5, 6] показано также, что, кроме БК, реакцию ПБ-БА катализируют также кислоты со значением RK_a порядка 5.

Рассмотрение литературных данных убедило нас в том, что кислотный катализ наблюдается только при окислении БА перекисью бензоила. В работе [7] показана применимость уравнения Тафта к реакции $ПБ + БА + НА$ ($\rho < 0$). Исключение составляет тиоуксусная кислота, которая Литвиненко [8] отнесена к числу двухцентровых катализаторов. Таким образом, кислоты НА катализируют окисление перекисью бензоила лишь тех аминов, которые содержат бензильную группу. Реакции же ПБ с другими аминами замедляются кислотами [9—12]. Интересно отметить также, что скорости окисления небензильных аминов ПБ располагаются в следующий ряд:

$$W_{(ПБ+R_2N)} > W_{(ПБ+R_2NH)} \gg W_{(ПБ+RNH_2)}$$

а в случае бензиламинов—

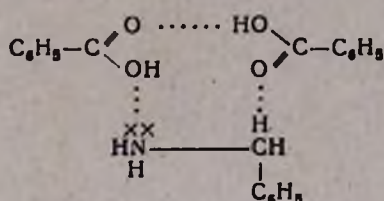
$$W_{(ПБ+БА)} > W_{(ПБ+диБА)} \gg W_{(ПБ+триБА)}$$

Приведенные факты указывают на коренное различие в механизме окисления этих двух классов аминов ПБ. Ввиду того, что амины вообще, а бензиламины в частности, образуют аддукты с карбоновыми кислотами, в том числе с БК, считалось необходимым сначала изучить природу аддуктов, затем их влияние на механизм распада ПБ.

Изучение состава и структуры аддуктов БА с БК и кинетики распада ПБ под их действием

Установлено, что при условии $[ПБ]_0 = 0,1$ и $[БА]_0 = 0,2$ моль/л по ходу реакции образуется осадок. Его химический анализ показал необычный состав 2 БК:1 БА. Этот результат подтвердился также спектрофотометрически (применялся метод изомолярных серий). Однако при наличии большого избытка БА образуется аддукт иного состава — 1 БА:1 БК. Сравнение кинетических кривых распада ПБ в присутствии двух аддуктов (состава 1 БА:1 БК — аддукт (А) и 1 БА:2 БК — аддукт (Б)) приводит к выводу, что они по-разному реагируют с ПБ. Если в бензоле при взаимодействии с БА ПБ распадается с самоускорением, то под действием аддукта (Б) она распадается без самоускорения и с большей скоростью. Ввиду своеобразного кинетического поведения аддукта (Б) он детально изучен нами методом ИКС. Показано, что в его образовании участвуют связи $--CH_2--$ и $N--H$ бензиламина и

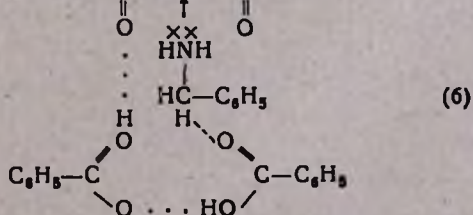
связи С=О и ОН димера БК. К этому приводят нас также следующие данные: для фрагмента—СН₂— БА характерно поглощение в области 790, 1460 и 2930 см⁻¹. Под действием димера БК эти полосы смещаются примерно на 20 см⁻¹ (770, 1450 и 2910). Кроме того, полоса поглощения в области 1500 см⁻¹, характерная для связи N—H, смещается на 20 см⁻¹ (1520). В свою очередь, наблюдается определенное смещение полос поглощения димера БК под действием БА. Для димера характерны поглощения в областях 937, 1420 и 1690 см⁻¹, для аддукта — 915, 1450 и 1730 см⁻¹. На 40 см⁻¹ смещается характерное поглощение связи ОН 3460 см⁻¹ (в аддукте 3500 см⁻¹). Нам представляется вероятной следующая структура аддукта (Б):



Предполагается, что взаимодействие этого аддукта с ПБ связано с особенностями строения ПБ.

С целью выяснения роли группы С=О ПБ на спектрометре ИКС-14 изучено взаимодействие аддукта как с ПБ, так и с перекисью трет.бутила, не содержащей карбонильных групп. Полученные данные показывают, что при отсутствии группы С=О в молекуле перекиси аддукт (Б) не реагирует с перекисью трет.бутила, тогда как в отсутствие БК БА окисляется ею. Таким образом, С=О группа перекиси играет важную роль при ее реакции с аддуктом (Б). Можно полагать, что структурное различие аддуктов (А) и (Б) должно привести к отличию в механизме их действия на ПБ. Действительно, под воздействием аддукта (А) самоускорение не снимается и в качестве конечных продуктов образуются только II и III, а при реакции ПБ с аддуктом (Б) образуется только I и БК (табл. 1). В этом случае в продуктах отсутствуют II и III. На основании приведенных фактов реакцию ПБ + аддукт (Б) можно представить так:

1. 2БК $\rightleftharpoons$ димер (быстро) (а)
2. димер + БА $\rightleftharpoons$ аддукт (Б) (быстро)
3. аддукт (Б) + ПБ $\rightleftharpoons$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ (медленно)



4. б $\xrightarrow{\text{быстро}}$ 3 БК + I

Из этой схемы следует, что

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{ПБ}] [\text{аддукт}] \quad (5)$$

Таблица 1

Анализ, вес. %			*R _f про- дуктов	R _f извест- ных ве- ществ	Полоса поглощения, см ⁻¹	
С	Н	N			продукты	чистые вещества
68,0	6,0	—			1100, 1195, 1330 1375, 1422, 1600 1680, 1705,	Бензойная кислота 1100, 1190, 1332, 1380, 1420, 1600, 1685, 1700, 3400—3460
68,2	6,27		0	0	3400—3460 705, 725, 760 800, 840, 850, 900, 925, 980, 1030, 1070, 1120, 1175, 1220, 1260, 1315, 1380, 1420, 1530 1620, 1695, 1730, 1780, 1815, 1905, 1780, 1815, 1905, 1965 2180—3330	Продукт Гамбаряна 3330 (N—H) 1530—1620 (N—H) ароматика 1175—1380 (C—N) 1220, 1260, 1315 1695, 1730 (C=O, N—O) 1780—? 2180 (N—O)
75,00	5,9	6,4				

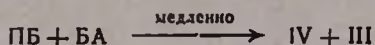
* R_f — хроматографическое поведение веществ.

Таблица 2

Анализ, вес. %			R _f продук- тов	R _f извест- ных ве- ществ	Полоса поглощения, см ⁻¹	
С	Н	N			продукты	чистые вещества
68,2	5,98	—	0	0	1100, 1195, 1315 1375, 1422, 1600, 1680, 1720, 3400—3460	Бензойная кислота 1100, 1190, 1332, 1380, 1420, 1600, 1700, 3400—3460
67,9	6,31	—				
79,3	6,18	6,4	0,5	0,51	705, 730, 790, 810 910, 930, 990, 1030, 1060, 1080, 1155, 1200, 1265, 1320, 1360, 1420, 1490, 1555, 1640, 1740, 2930, 3036, 3070, 3090, 3300	Бензилбензамид 700, 730, 785, 810, 910, 990, 1035, 1060, 1080, 1200 1315, 1360, 1420, 1490, 1555, 1640, 1740, 2930, 3035, 3070, 3090, 3300
80,3	6,23	6,87				
68,6	7,5	11,2			680, 755, 980, 1040, 1080, 1185, 1360, 1455, 1480, 1610 1810, 2860, 2930 3040, 3080, 3610	680, 755, 980 (C—H) 1080, 1185, 1360 (C—N) 1455, 1480 (C—N) 1610 (C ₆ H ₆) 2860, 2930, 3080 (CH ₂) 3610 (OH)
68,2	7,23	10,8	0,7	—		
Бензиламин			0,34	0,35		

* R_f — хроматографическое поведение веществ.

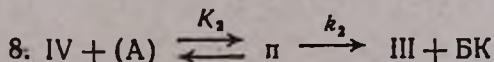
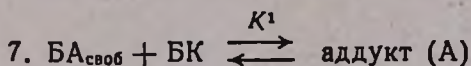
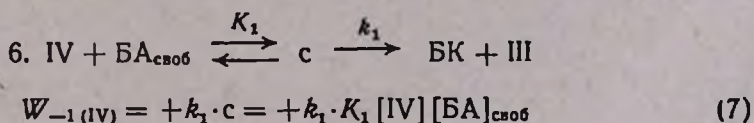
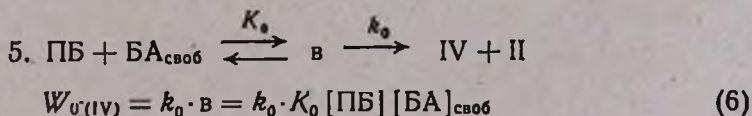
Из данных табл. 2 следует, что при $[BA]_0 \gg [PB]_0$ в продуктах реакции не оказывается I, были найдены только II и III. Согласно предположению Гамбаряна, образование II и III могло бы быть результатом аминолита I. Однако, добавляя БА в 10-кратном избытке в присутствии БК в количестве, почти равном количеству I, к продуктам реакции ПБ-аддукт (Б), в течение трех суток аминолита практически не происходило. Это говорит о том, что при $[BA]_0 \gg [PB]_0$ реакция протекает по схеме де Паолини: аддукт (А) вызывает несимметричный распад ПБ со скоростью большей, чем скорость реакции ПБ—БА. В этом случае имеется ввиду не только распад ПБ, но также распад пербензойной кислоты (IV), образовавшейся в результате реакции



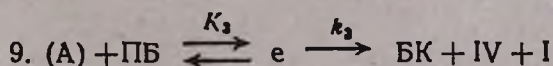
Дальше



Пербензойная кислота нами непосредственно не идентифицирована, но ее наличие установлено косвенно. Индукционный период, наблюдаемый при иодометрическом определении убыли концентрации перекиси в реакционной смеси, является следствием того, что в количестве, эквивалентном израсходованной ПБ, образуется IV. Методом ИКС показано, что в течение индукционного периода не изменяется интенсивность поглощения связи $—O—O—$. Кроме того, по методу [13] синтезирована IV. Установлено, что в бензоле при температурах ниже 40° она довольно устойчива. Однако добавки БА вызывают ее быстрый распад с образованием III. Реакцию ПБ с БА в бензоле при $[PB] \ll [BA]_0$ можно представить следующим образом:



$$W_{-2(IV)} = +k_2 \cdot \text{с} = +k_2 \cdot K_2 [IV] [A] = +k_2 K_2 K^1 [IV] [BA]_{\text{своб}} \quad (8)$$



$$W_{3(IV)} = k_3 \cdot \text{е} = k_3 \cdot K_3 [(A)] [ПБ] = k_3 K_3 K^4 [ПБ] [BA]_{\text{своб}} \quad (9)$$

В начале реакции

$$-\frac{d[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} + \frac{d[\text{IV}]}{dt} = 0 \quad (10)$$

Однако с увеличением концентрации IV увеличивается скорость расходования IV по актам (7) и (8). Естественно, что для IV устанавливается стационарность $W_{\text{образ. IV}} = W_{\text{расх. IV}}$. Отсюда получается:

$$[\text{IV}]_{\text{ст.}} = \frac{k_0 K_0 + k_2 K_2 K^1 [\text{БК}]}{k_1 K_1 + k_2 K_2 K^1} [\text{ПБ}] \quad (11)$$

Стационарная концентрация IV мала, поэтому после иодометрически установленного индукционного периода тиосульфатом определяется количество непрореагировавшей ПБ.

Из вышеприведенной схемы следует, что

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_0 K_0 + k_2 K_2 K^1 [\text{БК}] \cdot [\text{БА}]_{\text{своб.}} [\text{ПБ}] \quad (12)$$

Обозначим через $[\text{A}]_{\Sigma}$ суммарную концентрацию БА. Очевидно, что

$$[\text{A}]_{\Sigma} = [\text{БА}]_{\text{своб.}} + [\text{БА}]_{\text{связ.}} = [\text{БА}]_{\text{своб.}} + K^1 [\text{БК}] [\text{БА}]_{\text{своб.}}$$

Отсюда

$$[\text{БА}]_{\text{своб.}} = \frac{[\text{A}]_{\Sigma}}{1 + K^1 [\text{БК}]}$$

Следовательно,

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \frac{k_0 K_0 + k_2 K_2 K^1 [\text{БК}]}{1 + K^1 [\text{БК}]} [\text{A}]_{\Sigma} \cdot [\text{ПБ}] \quad (13)$$

В этом уравнении $[\text{A}]_{\Sigma}$ можно заменить на начальную концентрацию БА $[\text{БА}]_0$, т. к. согласно условиям опыта БА взят в большом избытке.

Из наших кинетических измерений следует, что

$$\frac{k_0 K_0}{k_2 K_2 K^1} = \frac{8 \cdot 10^9 \exp(-16000/RT)}{3,7 \cdot 10^8 \exp(-12210/RT)} = 0,02$$

Таким образом, после индукционного периода скорость расходования ПБ описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_{\text{эф}} [\text{A}]_0 [\text{ПБ}] \quad (14)$$

где $k_{\text{эф}} = \frac{k_2 [\text{БК}]}{1 + K^1 [\text{БК}]}$.

Если в систему внесена какая-либо кислота — НА, то получится следующее обобщенное уравнение:

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \frac{\sum k_i [\text{НА}]_i}{1 + \sum K_i^1 [\text{НА}]_i} [\text{A}]_0 [\text{ПБ}] = k_{\text{эф}}^1 [\text{A}]_0 [\text{ПБ}] \quad (15)$$

Из (15) получается

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{\sum k_i^1}{\sum k_i} + \frac{1}{\sum k_i} + \frac{1}{[HA]_i} \quad (16)$$

что хорошо выполняется для изученных нами различных кислот (рис.).

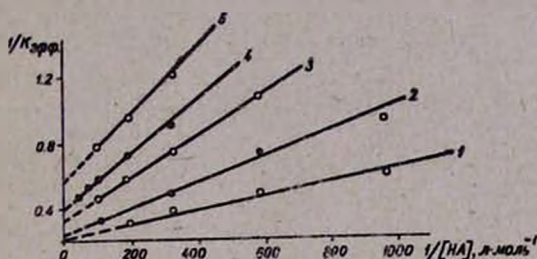


Рис. Зависимость обратных величин эффективной константы скорости от концентрации взятой кислоты катализатора. 1 — ТиоУК, 2 — ТМУК, 3 — УК, 4 — ФУК, 5 — БК.

Из сказанного следует, что БА и (А) приводят к несимметричному распаду ПБ с образованием IV и III (схема де Паолини), а под действием (Б) ПБ распадается симметрично по схеме Гамбаряна с образованием I и БК. Таким образом, если в реакционной смеси не имеется избытка БА, то его окисление ПБ начинается по схеме де Паолини. Как только в результате расходования БА и образования БК в реакционной смеси достигается соотношение $[БК] : [БА] \gg 2$, механизм реакции меняется и процесс продолжается только по схеме Гамбаряна.

При изучении реакции ПБ—БА в хлороформе оказалось, что в этой среде она протекает только по схеме де Паолини. Это обусловлено тем, что в хлороформе образуется только аддукт (А) [14].

Таким образом, можно заключить, что механизм реакции ПБ—БА зависит от природы аддукта БА—кислота.

ԲԵՆԶՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Յ. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ

Պարզված է, որ բենզոլի պերօքսիդ (ՐՊ)-բենզիլամին (ՐԱ) ռեակցիան ինքնակատալիզվում է կայուն վերջնանյութերից մեկով՝ բենզոլական թթվով (ՐԹ)։ Հաստատված է, որ կատալիտիկ ակտիվությամբ օժտված են երկու ազոկտեներ։ 1 ՐԹ, 1 ՐԱ և 2 ՐԹ, 1 ՐԱ, Առաջինի ներկայությամբ ՐՊ-ն ենթարկվում է ոչ սիմետրիկ ճեղքման, իսկ երկրորդի ազդեցության տակ ՐՊ-ն քայքայվում է սիմետրիկորեն։ Երկու դեպքում էլ ռեակցիան ռադիկալային չէ և ՐԱ-ն օքսիդանում է ամինային N—H կապի հաշվին։ Երբ (ՐԱ)₀=(ՐՊ)₀, ապա ռեակցիան սկսվում է ՐՊ-ի ոչ սիմետրիկ ճեղքումով։ Ռեակտորող հա-

մակարգում $РԱ$ -ի սպառման և $РР$ -ի կուտակման շնորհիվ սկսում է գոյանալ 2 $РР$: 1 $РԱ$ ադուկտ, որը և փոխում է ռեակցիայի մեխանիզմը՝ $Р\eta$ -ն սկսում է քայքայվել սիմետրիկ, $РԱ$ -ի օքսիդացման արդասիրենբրի բնույթը կախված է ռեակցիայի մեխանիզմից:

ON THE MECHANISM OF BENZYLAMINE OXIDATION BY BENZOYL PEROXIDE IN BENZENE

F. H. KARAPETIAN and N. M. BEYLERIAN

The autocatalytic character of benzoyl peroxide (BP)-benzylamine (BA) reaction in benzene solutions has been established. The autocatalysis is due to the action of benzoic acid (BAc) on the reaction kinetics. Apparently two kinds of adducts, viz. 1BAc·1BA and 2BAc·1BA exhibiting different kinetic activities on BP decomposition rate and mechanism are formed.

BP is subjected to asymmetrical decomposition by the de Paolini scheme in the presence of the former, while this decomposition takes place symmetrically under the action of the latter. In the case of $[BP]_0 \geq [BA]_0$ the reaction starts with the de Paolini mechanism and it continues by the Gambarian mechanism when the ratio $(BA_c)/(BA)$ in the reaction medium becomes ≥ 2 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Гамбарян, О. Чалтыкян, А. Бабалян, Изв. Ин-та наук Арм.ССР, 1931, 265.
2. I. de Paolini, *Gibbi*, Gazz. chem. Ital., 62, 104 (1932); [С. А., 27, 2420 (1933)].
3. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 128 (1966).
4. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм.ССР, 43, 108 (1966).
5. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 143 (1966).
6. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 828 (1966).
7. I. Hine, *Phys. Organic. chem.*, 97 (1962). 2-ое изд. NY-Tokyo.
8. Л. Литвиненко, Укр. хим. ж., 30, 317 (1964).
9. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм.ССР, 11, 13 (1958).
10. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм.ССР, 14, 7 (1961).
11. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Изв. АН Арм.ССР, 17, 21 (1964).
12. Б. Н. Согомонян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм.ССР, 34, 201 (1962).
13. Органические реакции, Сб. 7, 476, 1956.
14. I. Ihaya, *Tai-ichi, Shibuya*, Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 1144 (1965).

УДК 546.18+547.315.1

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ЧЕТВЕРТИЧНЫМ ФОСФОНИЕВЫМ СОЛЯМ С α -АЛЛЕНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Ж. А. АКЛЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

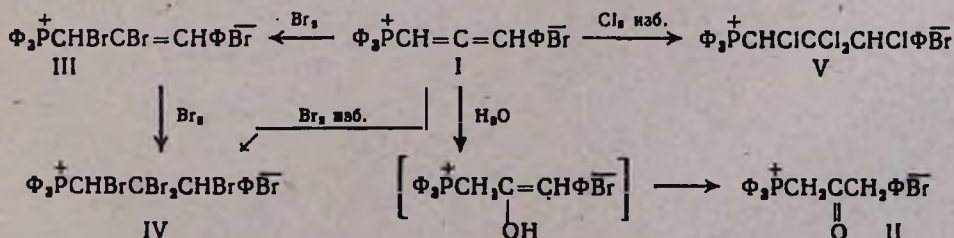
Поступило 17 VII 1979

Установлено, что присоединение брома к соли трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)-фосфония происходит по α,β -непредельной связи фосфониевого комплекса. Найдено, что замена γ -фенильного заместителя на изопропенильный в четвертичных фосфониевых солях с α -алленовой группировкой не оказывает заметного влияния на ход реакций нуклеофильного присоединения.

Библ. ссылок 2.

В предыдущих сообщениях нами было описано присоединение ряда нуклеофилов к бромистой соли трифенил(3-фенил-1,2-пропадиенил)-фосфония (I). Было установлено, что во всех случаях реакция происходит по α,β -непредельной связи фосфониевого комплекса [1, 2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе установлено, что при нагревании I гидратируется водой в II, а также легко реагирует с такими электрофилами, как галогены. Взаимодействие I с эквимольным количеством брома в бензоле при комнатной температуре привело к образованию индивидуального аддукта (по ТСХ) III, содержащего, согласно данным ИК спектра, двойную связь в β,γ -положении к фосфору (поглощение в области 1663 см^{-1}). Полученные данные свидетельствуют о том, что в реакции присоединения брома, как и в случае нуклеофилов, участвует α,β -непредельная связь алленовой группировки. Дальнейшим присоединением брома к соли III был получен соответствующий насыщенный тетрабромид IV, образование которого имело место и при непосредственном взаимодействии I с избытком брома. Аналогично реакция I с избытком хлора в хлороформе привела к насыщенному тетрахлориду V.

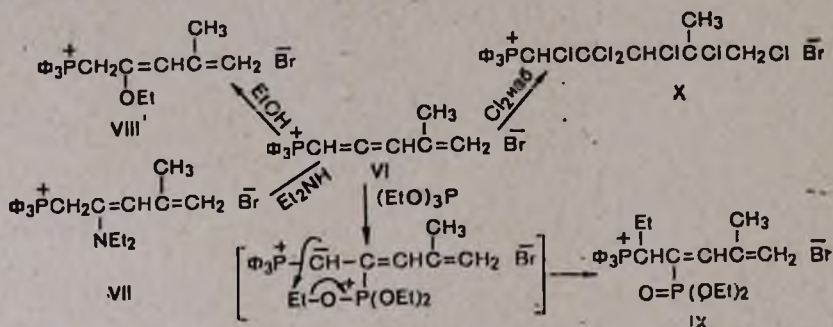


Нами осуществлены также некоторые реакции присоединения к бромистой соли трифенил(3-изопропенил-1,2-пропадиенил)фосфония (VI).

Можно было предположить, что из-за наличия изопропенильной группы в соли VI в отличие от I алленовая система будет не единственным центром атаки, что приведет к протеканию параллельных реакций. Однако поставленные опыты показали, что диэтиламин и этиловый спирт присоединяются исключительно к α,β -непредельной связи соли VI с образованием соединений с сопряженной диеновой группировкой. По той же α,β -непредельной связи происходит реакция с триэтилфосфитом, включающая в себя атаку реагента по β -углеродному атому с последующей перегруппировкой типа Арбузовской.

Таким образом, замена γ -фенильного заместителя на изопропенильный в четвертичных фосфониевых солях с α -алленовой группировкой не оказывает заметного влияния на ход реакций нуклеофильного присоединения.

Взаимодействием VI с избытком хлора был получен гексахлорид X.



Чистота полученных продуктов установлена с помощью ТСХ, строение — по данным элементного анализа и ИК спектров.

Экспериментальная часть

ТСХ проводилась на силуфоле в системе растворителей — изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота, 2:1:1.

Бромистый трифенил(3-фенилпропанон-2-ил)фосфоний (II). Раствор 1 г (0,0018 моля) соли I и тройного мольного количества воды в 15 мл N,N-диметилформамида кипятится в течение 12 час. Жидкость была удалена в вакууме, остаток растворен в 15 мл дихлорметана и высушен над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,9 г (87,5%) соли II. Т. пл. 210—212°. Найдено %: С 68,50; Н 4,74; Р 6,16. $C_{27}H_{24}PBrO$. Вычислено %: С 68,21; Н 5,05; Р 6,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1715 (C=O), 1590 (бенз. кольцо). Соль II не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

Бромистый трифенил(3-фенил-1,2-дибром-2-пропенил)фосфоний (III). К раствору 1 г (0,0018 моля) соли I в 20 мл хлористого метилена прибавлено эквимольное количество брома. Сразу началась реакция с саморазогреванием. Хлористый метилен был удален в вакууме, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,05 г (81%) соли III. Найдено %: С 52,40; Н 3,57; Р 4,77. $C_{27}H_{22}PBr_3$. Вычислено %: С 52,51; Н 3,56; Р 5,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1663 ($C=C$).

Бромистый трифенил(3-фенил-1,2,2,3-тетрабромпропил)фосфоний (IV). а). К раствору 1 г (0,0018 моля) соли I в 10 мл хлористого метилена прибавлено тройное мольное количество брома. Сразу началась реакция с саморазогреванием. Хлористый метилен был удален в вакууме. Остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,43 г (90,5%) соли IV. Т. пл. 74—76°. Найдено %: С 41,85; Н 2,86; Р 4,00. $C_{27}H_{22}PBr_5$. Вычислено %: С 41,69; Н 2,83; Р 3,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо).

б). К раствору 1 г соли III в 10 мл хлористого метилена прибавлено двойное мольное количество брома. После аналогичной обработки, получено 1,1 г (88%) соли IV, не дающей депрессии температуры плавления с образцом, полученным в предыдущем опыте.

Бромистый трифенил(3-фенил-1,2,2,3-тетрахлорпропил)фосфоний (V). В раствор 1 г (0,0018 моля) соли I в 20 мл хлороформа пропущен избыток хлора. Хлороформ был удален, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,06 г (85%) соли V. Найдено %: С 54,02; Н 3,80; Р 5,23. $C_{27}H_{22}PBrCl_4$. Вычислено %: С 54,09; Н 3,67; Р 5,17. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо).

Бромистый трифенил(3-изопропенил-2-диэтиламино-2-пропенил)фосфоний (VII). К раствору 1,3 г (0,003 моля) бромистого трифенил(3-изопропенил-1,2-пропадиенил)фосфония (VI) в 5 мл N,N-диметилформамида прибавлено тройное мольное количество диэтиламина. Сразу началась реакция с саморазогреванием. Для завершения реакции раствор нагревался на кипящей водяной бане 1 час. Растворитель был удален в вакууме, остаток последовательно промыт сухим бензолом и эфиром, высушен в вакууме. Получено 1,2 г (87%) соли VII. Найдено %: С 67,70; Н 6,80; Р 6,00; N 2,81. $C_{28}H_{33}PBr$. Вычислено %: С 68,01; Н 6,68; Р 6,27; N 2,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (сопр. дв. связь).

Бромистый трифенил(3-изопропенил-2-этокси-2-пропенил)фосфоний (VIII). Смесь 1 г (0,00238 моля) соли VI и 40 мл этилового спирта кипятилась в течение дня. Удалением спирта в вакууме и высушиванием остатка получен 1 г (90,9%) соли VIII. Найдено %: С 66,38; Н 5,87; Р 6,58. $C_{26}H_{28}POBr$. Вычислено %: С 66,80; Н 5,99; Р 6,63. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585 (бенз. кольцо), 1620 (сопр. дв. связь).

Взаимодействие соли VI с триэтилфосфитом. Смесь 2 г (0,00475 моля) соли VI, 0,86 г (0,00475 моля) триэтилфосфита и 40 мл хлористого метилена кипятилась с обратным холодильником 6 час. После удаления растворителя остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме.

Получено 2,4 г (85,7%) соли IX. Найдено %: Br 13,38. $C_{30}H_{36}P_2O_3Br$. Вычислено %: Br 13,65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (сопр. дв. связь), 1250 ($P=O$).

Бромистый трифенил(4-метил-1,2,2,3,4,5-гексахлорамил)фосфоний (X). В раствор 1 г (0,00238 моля) соли VI в 20 мл хлороформа пропущен избыток хлора. Хлороформ был удален, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,17 г (87,3%) гигроскопичной соли X. Найдено %: C 45,20; H 3,52; P 4,76. $C_{24}H_{22}PBrCl_6$. Вычислено %: C 45,42; H 3,47; P 4,88. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585 (бенз. кольцо).

α-ԱԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՅՈՍՅՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՄՈՒՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Ժ. Հ. ԱԶԻՑԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ բրոմը միանում է տրիֆենիլ(3-ֆենիլ-1,2-պրոպադիենիլ)ֆոսֆոնիումային աղի ֆոսֆոնիումային կոմպլեքսի α,β-կրկնակի կապին, ծուլց է տրված, որ շորրորդային ֆոսֆոնիումային աղում γ-ֆենիլ խմբի փոխարինումը իզոպրոպենիլ խմբով չի ազդում նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիայի ընթացքի վրա:

SOME ADDITION REACTIONS OF QUATERNARY PHOSPHONIUM SALTS CONTAINING α-ALLENIC GROUPS

Zh. H. AKLIAN, R. H. KHACHATRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been established that the addition of bromine to triphenyl-(3-phenyl-1,2-propadienyl)phosphonium bromide occurs at the α,β-unsaturated bond of the phosphonium compound. It has been found that the substitution of the γ-phenylic group in the quaternary phosphonium salts by an isopropenylic one essentially exerts no influence on the course of the nucleophilic addition reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Аклян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).
2. Ж. А. Аклян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 582 (1977).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛХV. ЦИКЛООКСИЛЕНИЕ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛАЛЛЕНОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

А. А. ПАШАЯН, М. Г. ВОСКАНЯН, М. С. САРГСЯН,
 Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

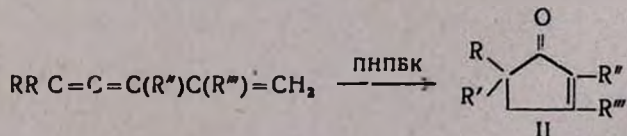
Поступило 17 VII 1979

Осуществлен синтез ряда новых представителей циклопентенонатов путем окисления различно замещенных винилалленов *л*-нитропербензойной кислотой.

Табл. 1, библиограф. ссылок 12.

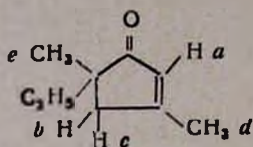
Окисление 1,2,4-триенов *л*-нитропербензойной кислотой (ПНПБК) [1—5] сделало доступным синтез производных циклопентенонатов, являющихся основным звеном в молекулах душистых веществ типа жасмона, а также простагландинов. Было выяснено, что направление окисления сильно зависит от наличия и положения алкильных заместителей в молекуле винилаллена [3]. Так, если винилаллен и его 5-алкилзамещенный гомолог окисляются в алленилоксираны, то в случае 1-алкилалленов, а еще лучше 3,5-дизамещенных винилалленов, картина резко меняется. В этом случае основными продуктами реакции становятся циклопентенонаты. Отметим также, что, кроме ПНПБК, для окисления винилалленов были успешно применены *м*-хлорпербензойная кислота [6] и, так называемый, реактив Паина [7].

Имея в распоряжении сравнительно доступный метод синтеза замещенных в различных положениях винилалленов [8—11] и исходя из имеющихся данных о специфическом влиянии заместителей на реакцию окисления, мы сочли целесообразным исследовать влияние заместителей в других положениях системы на направление указанной реакции. Оказалось, что для циклоокисления винилалленов в производные циклопентенонатов достаточно также наличие двух заместителей в 1,1-, 1,4-, 3,4-положениях. Успешно протекает и реакция с 1,1,3-алкилзамещенными винилалленовыми углеводородами.



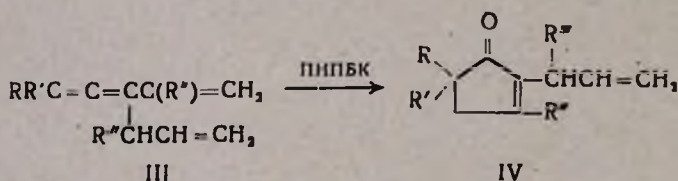
- IIa. R и R'''=CH₃, R'=C₂H₅, R''=H; IIб. R и R'=пентаметилен, R''=R'''=H;
 IIв. R=CH₃, R'=C₃H₁₁, R''=R'''=H; IIг. R=CH₃, R'=изо-C₄H₉, R''=н-C₄H₉, R'''=H;
 IIд. R и R''=H, R'=изо-C₃H₁₁, R'''=CH₃; IIе. R=CH₃, R'=изо-C₃H₁₁, R'' и R'''=H;
 IIж. R и R''=H, R'=C₃H₁₁, R'''=CH₃.

Строение полученных цикlopентенонов II установлено на основании данных ИК и ПМР спектров. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700—1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1595—1640 (сопряж. дв. связь). В ПМР спектре IIa



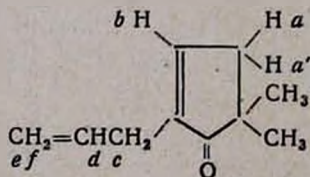
наблюдается сигнал от протона Ha $\delta = 5,78$ м. д., расщепленный в квадруплет за счет взаимодействия с соседней CH_3 группой ($\delta = 2,05$ м. д.) с константой $J = 1,5$ Гц. При $\delta = 2,34$ м. д. наблюдается уширенный сигнал, который можно отнести к протонам Hb и Hc, а при $\delta = 0,92$ м. д. — сигнал от CH_3e группы. Химический сдвиг CH_3 протонов этильной группы составляет 0,76 м. д. (псевдотриплет), $J = 6,8$ Гц, а CH_2 протонов — 1,27 м. д. (псевдоквадруплет).

Далее нами были вовлечены в реакцию циклоокисления аллилзамещенные винилаллены. Наличие новой кратной связи — аллильной системы, в молекуле винилаллена сделало возможным другой путь циклизации промежуточного интермедиата с образованием производных циклопропилциклопентенона [5]. Однако, как было выяснено, образующиеся при окислении аллилвинилалленов III промежуточные оксираны подвергаются внутримолекулярной циклизации реакцией с винильной группой с образованием аллилзамещенных цикlopентенонов IV.



IVa. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$; IVb. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{C}_2\text{H}_5$

Строение цикlopентенонов IV подтверждено ИК и ПМР спектрами. ИК спектр, ν , см^{-1} : 920, 960, 990, 1820, 3055, 3095 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1705—1715 ($\text{C}=\text{O}$) и 1610—1620 (сопряж. дв. связь). ПМР спектр IVa имеет следующий вид:

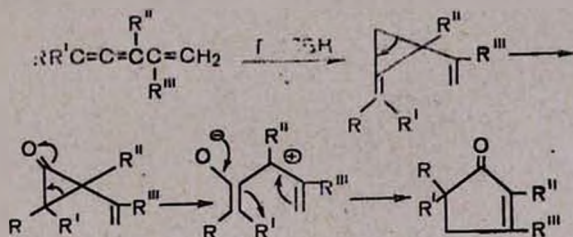


При $\delta = 1,04$ м. д. наблюдается синглетный сигнал от протонов двух CH_3 групп. Сигнал от протонов Ha и Ha' проявляется в виде мультиплета из четырех несколько уширенных линий с центром при

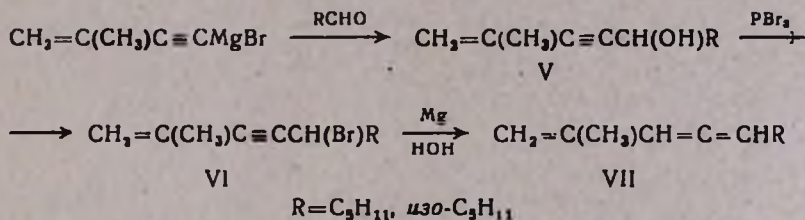
$\delta = 2,41$ м. д. При $\delta = 2,84$ м. д. наблюдается сигнал метиленовых протонов аллильной группы, расщепленный на протоне H δ с константой 6,2 Гц на протоне H β с $J = 1,3$ Гц, а также на двух протонах винильной группы с $J < 0,5$ Гц. При $\delta = 4,91, 5,14$ и $5,74$ м. д. наблюдаются мультиплетные сигналы, характерные для протонов винильной группы H ϵ , H ζ , H δ , соответственно. Из этого фрагмента были выведены следующие константы: $J_{\text{цис}} = 9,1$, $J_{\text{транс}} = 17,6$ и $J_{\text{gem}} = 1,2$ гц. В самом слабом магнитном поле при $\delta = 7,12$ м. д. наблюдается сигнал, принадлежащий протону H β , показывающий мультиплетную структуру, состоящую из семи линий с $J = 1,3$ Гц. Такую спектральную картину можно понять, если предположить, что константа взаимодействия

$$J(\text{Ha Hb}) = 2J(\text{Hb Hc}) \quad [3]$$

Полученные спектральные данные, а также индивидуальность продуктов окисления винилаллилалленов свидетельствуют о том, что мы имеем дело исключительно с аллилциклопентенонами IV. Образование как последних, так и соединений II, следуя Берtrandу [2], можно представить следующим образом:



Использованные в синтезах 1,4-алкилзамещенные винилаллены были получены по схеме



Экспериментальная часть

Спектры ПМР синтезированных соединений сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в шкале относительно сигнала ТМС, использованного в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры сняты на приборах UR-10 и UR-20. Контроль за ходом процесса вели хроматографированием на приборе ЛХМ-8 модели 5 с катарометром. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 100 см, наполненной 5% силиконом ХЕ-60 на хроматоне N-AW (0,2—0,25 мм). Температура разделения 50—180°, скорость газа-носителя (гелия) 60—80 мл/мин.

2-Метил-1-децен-3-ин-5-ол (V, $R = C_5H_{11}$). Из 4,8 г (0,2 моля) магния, 21,8 г (0,2 моля) бромистого этила приготовлен эфирный раствор бромистого этилмагния. При постоянном перемешивании и при 10° в раствор реагента Гриньяра прикапано 16,5 г (0,25 моля) изопропенилацетилена. На следующий день при —15° к раствору прибавлено 20 г (0,2 моля) гексаналя. Смесь перемешивалась еще 3 часа при —20°, гидролизовалась насыщенным раствором хлористого аммония. Выделено 20,5 г (65,7%) V, т. кип. 90—91°/3 мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,9110. Найдено %: С 79,20; Н 10,75. $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: С 79,51; Н 10,84.

2,8-Диметил-1-нонен-3-ин-5-ол (V, $R = \text{изо-}C_5H_{11}$). Аналогично из 4,8 г (0,2 моля) магния, 21,8 г (0,2 моля) бромистого этила, 16,5 г (0,25 моля) изопропенилацетилена и 20 г (0,2 моля) 2-метилпентаналя выделено 18,5 г (59,3%) V ($R = \text{изо-}C_5H_{11}$), т. кип. 85—87°/4 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,9010. Найдено %: С 79,61; Н 10,80. $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: С 79,51; Н 10,84.

2-Метил-5-бром-1-децен-3-ин (VI, $R = C_5H_{11}$). К 11,7 г (0,075 моля) V, 1 мл пиридина в 25 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении до —30° в токе сухого азота прикапано 6,8 г (0,025 моля) трехбромистого фосфора. Реакционная смесь перемешивалась еще 2 часа при —30° и 3 часа при 20°. Смесь нагревалась при 45° 30 мин. и выливалась в 50 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Верхний слой отделен, водный экстрагирован эфиром. Выделено 9,2 г (54%) VI, т. кип. 94—96°/2 мм, n_D^{20} 1,5080, d_4^{20} 1,2205. Найдено %: С 57,27; Н 7,35; Br 34,26. $C_{11}H_{17}Br$. Вычислено %: С 57,65; Н 7,42; Br 34,91.

2,8-Диметил-5-бром-1-нонен-3-ин (VI, $R = \text{изо-}C_5H_{11}$). Аналогично из 13,2 г (0,08 моля) V ($R = \text{изо-}C_5H_{11}$) и 7,2 г (0,027 моля) трехбромистого фосфора получено 10,5 г (45,7%) 2,8-диметил-5-бром-1-нонен-3-ина, т. кип. 87—89°/2 мм, n_D^{20} 1,5080, d_4^{20} 1,2150. Найдено %: С 56,98; Н 7,23; Br 34,41. $C_{11}H_{17}Br$. Вычислено %: С 57,65; Н 7,42; Br 34,91.

2-Метил-1,3,4-декатриен (VII, $R = C_5H_{11}$). Из 11,5 г (0,05 моля) VI и 1,2 г (0,05 моля) магния в смеси 30 мл диэтилового эфира и 20 мл тетрагидрофурана по предложенной нами методике [8] получен реагент Гриньяра. После гидролиза выделено 3,5 г (46,5%) VII, т. кип. 86—88°/18 мм, n_D^{20} 1,4785, d_4^{20} 0,7885 [12].

2,8-Диметил-1,3,4-нонатриен (VII, $R = \text{изо-}C_5H_{11}$). Аналогично из 11,5 г (0,05 моля) VI ($R = \text{изо-}C_5H_{11}$) и 1,2 г (0,05 моля) магния выделено 4,2 г (54,6%) VII, т. кип. 81—82°/20 мм, n_D^{20} 1,4755, d_4^{20} 0,7865 [12].

3-Изопропенил-4-этил-1,2,5-гексатриен (III, R и $R' = H$, $R'' = CH_3$, $R''' = C_2H_5$). К полученному из 19 г (0,182 моля) 1-хлор-2-пентена и 5 г (0,2 моля) магния реагенту Гриньяра в диэтиловом эфире при комнатной температуре прикапано 6,7 г (0,06 моля) 2-метил-5-метокси-1-пентен-3-ина. Реакционная смесь перемешивалась 3 часа, после чего обрабатывалась 5% соляной кислотой при 0°. Получено 5,5 г (61%) 3-изопропенил-4-этил-1,2,5-гексатриена, т. кип. 44—45°/2 мм, n_D^{20} 1,4890, d_4^{20} 0,8320. Найдено %: С 89,03; Н 10,52. $C_{11}H_{16}$. Вычислено %: С 89,18; Н 10,82.

Общее описание циклоокисления еналлиеновых углеводородов I и III ПНПБК. К 0,02 моля еналлиенового углеводорода I или III, растворенного в 75 мл сухого хлористого метилена, при -10° постепенно прибавлялось 0,02 моля ПНПБК. Реакционная смесь выдерживалась при 0° 24 часа. После отделения *p*-нитробензойной кислоты оставшаяся часть промывалась 5% раствором поташа, водой и высушивалась над сульфатом магния. Растворитель удалялся, остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы полученных циклопентенонов приведены в таблице.

Таблица

Циклопентеноны II, IV

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
IIa	57	46—48/2	1,4700	0,8870	78,13	78,26	9,98	10,15
IIб	47	70—72/2	1,5170	0,9226	80,35	80,48	9,68	9,75
IIв	49	54—56/1	1,4680	0,8940	79,52	79,52	10,79	10,84
IIг	46	72—73/0,5	1,4708	0,8858	80,19	80,76	11,92	11,53
IIд	50	78—80/1	1,4710	0,9160	79,41	79,52	10,71	10,84
IIе	61	63—64/1	1,4650	0,8820	79,43	79,52	10,78	10,84
IIж	48	84—86/1	1,4720	0,9210	79,48	79,52	10,81	10,84
IVa	63	50—51/2	1,4780	0,9093	79,95	80,00	9,28	9,33
IVб	64	70—72/2	1,4980	0,9120	80,38	80,48	9,71	9,75

ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

LXV. ԱԿԻԼՏԵՐԱԿԱԿԱԾ ՎԻՆԻԼԱԼԵՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ
ՑԻԿԼՈՔՆԵՏԵՆՈՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Տարբեր դիրքերում ակիլ տեղակալիչներ պարունակող վինիլալենները մեթիլեն քլորիդի միջավայրում օքսիդանում են պարանիտրոպերենզոյական թթվով: Արդյունքում լավ ելքերով ստացվում են ցիկլոպենտենոնի ածանցյալներ: Վինիլալիլալենները ցիկլոօքսիդացման ռեակցիայի պայմաններում իրենց պահում են վինիլալեններին համանման:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXV. CYCLOOXIDATION OF ALKYL-SUBSTITUTED VINYL ALLENS INTO
CYCLOPENTENONE DERIVATIVES

A. A. PASHAYAN, M. G. VOSKANIAN, M. S. SARGSIAN,
H. A. PANOSSIAN and Sh. H. BADANIAN

Cyclooxidation of alkyl-substituted vinyl allenes into cyclopentenones takes place in the presence of *p*-nitroperbenzoic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Bertrand, J. Grimaldi*, *Comp. rend.*, 265, 19 (1967).
2. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, *Tetrah. Lett.*, 1969, 3269.
3. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, *Bull. soc. chim. France*, 1971, 957.
4. *M. Bertrand, J. Dulcere, G. Gil*, *Tetrah. Lett.*, 1977, 4403.
5. *J. Grimaldi, M. Malacria, M. Bertrand*, *Tetrah. Lett.*, 1974, 275.
6. *A. Vogel*, *Practical organic chemistry*, Longman, London, 1956, 893.
7. *G. Payne*, *Tetrah.*, 18, 763 (1962).
8. *Ш. О. Баданян, А. А. Пашаян, С. А. Арикелян, М. Г. Воскинян*, *Арм. хим. ж.*, 29, 53 (1976).
9. *М. С. Саргсян, А. А. Пашаян, М. Г. Воскинян, Ш. О. Баданян*, *Арм. хим. ж.*, 30, 728 (1977).
10. *Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян*, *Арм. хим. ж.*, 27, 651 (1974).
11. *М. Г. Воскинян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян*, *Арм. хим. ж.*, 31, 750 (1978).
12. *А. А. Петров, В. А. Корнер, Т. В. Яковлева*, *ЖОХ*, 30, 2238 (1960).

УДК 542.951.8+542.958+547.82

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНОГО АМИНА, НЕПРЕДЕЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ И БРОМА

А. Т. БАБАЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН,
 Дж. В. ГРИГОРЯН и Г. Т. БАБАЯН

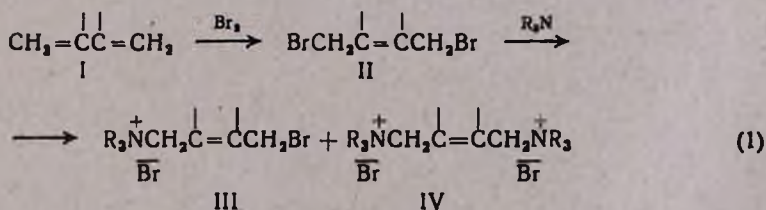
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1979

Возобновлены исследования по синтезу четвертичных солей аммония взаимодействием брома со смесью третичного амина и сопряженного диена. Кратко изложены ранее полученные результаты. В реакцию вовлечены диметилацетонил-, диметилкарбметоксиметил- и диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)амины. Приводятся экспериментальные данные в пользу схемы реакции, включающей образование бромаммонийбромидов с последующим взаимодействием с непредельным соединением. Повторены и уточнены опыты по влиянию мольного соотношения реагентов и очередности их внесения в реакцию на ход процесса.

Табл. 2, библи. ссылок 15.

Синтез солей 1,4-бис(триалкиламмоний)-2-бутенов легко и с хорошим выходом осуществляется из 1,3-диенов (I) через дибромиды (II) с последующим взаимодействием с третичными аминами. В средах, не растворяющих соли аммония, реакция останавливается на стадии моноаммониевой соли (III), содержащей аллильный атом брома [1].



Интересно было выяснить возможность использования в этих синтезах галогенаммонийгалогенидов, образующихся при взаимодействии третичного амина с галогенидами [2—5]. Учитывая, что не все третичные амины пригодны для получения этих соединений (так, например, триэтиламин при взаимодействии с бромом переходит в основном в гидробромид за счет превращений остальной части амина), в наших синтезах применяли триметиламин, диметилбензиламин, диметиланилин и пиридин.

В качестве непредельных соединений были использованы бутадиен, изопрен, пиперилен, хлоропрен и 2,3-дихлорбутадиен [6—8].

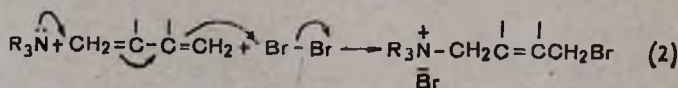
В первых опытах предварительно готовился бромаммонийбромид и затем добавлялся диен. Выходы были низкими (25—30%), что нами объяснялось нерастворимостью бромаммонийбромидов. Необходимо отметить, что эти данные оказались ошибочными (табл. 2). Наилучшие выходы были получены при добавлении брома к смеси амина и диена (65—95%). Объяснялось это тем, что бромаммонийбромид в момент образования сразу реагирует с диеном, не успев выпасть в осадок. В табл. 1 приведены выходы аммониевых солей при взаимодействии эквимольных количеств реагентов, а также эквимольных количеств диена и брома и 3-кратного мольного количества амина. В первом случае с хорошими выходами образуются моноаммониевые соли III, во втором, в случае триметиламина и пиридина — диаммониевые соли IV, а в случае диметилбензиламина и диметиланилина — моноаммониевая соль III. Объясняется это нерастворимостью соли III в этих средах. Достаточно к реакционной смеси добавить спирт, чтобы образовалась дичетвертичная соль [7].

Таблица 1

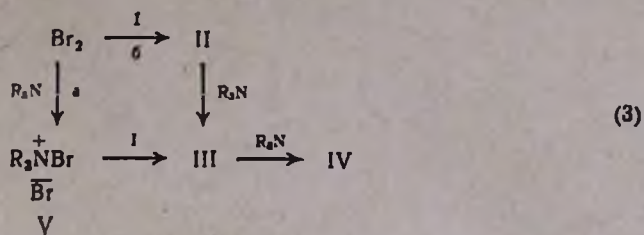
Результаты взаимодействия смеси амина и диена с бромом

И с х о д н ы е		Темпе- ратура реакции, °C	Выходы, %, при мольном соотношении амин : диен : бром			
амин	диен		1 : 1 : 1		3 : 1 : 1	
			моно- соль	ди- соль	моно- соль	ди- соль
(CH ₃) ₃ NCH ₂ C ₆ H ₅	бутадиен	—35	65	—	77	—
"	изопрен	—30	71	—	66	—
"	пипериден	—30	85	—	83	—
"	хлоропрен	—40	86	—	—	—
"	2,3-дихлорбутадиен	—20	60	—	70	—
Пиридин	бутадиен	—40	82	—	—	70
"	изопрен	—40	80	—	—	81
"	пипериден	—40	75	—	—	75
"	хлоропрен	—40	87	—	—	79
"	2,3-дихлорбутадиен	—30	94	—	—	89
(CH ₃) ₃ NC ₆ H ₅	изопрен	—25	68	—	86	—
"	хлоропрен	—20	68	—	70	—
"	2,3-дихлорбутадиен	—20	67	—	63	—
(CH ₃) ₃ N	изопрен	—40	83,5	—	—	78
"	хлоропрен	—45	97	—	—	96
"	2,3-дихлорбутадиен	—45	75	—	—	89

Образование солей III может происходить синхронно



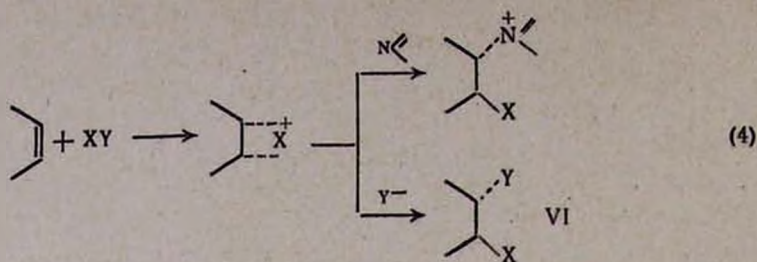
или двустадийно — через промежуточное образование бромаммонийбромид (V) (путь а) или дибромид (II) (путь б).



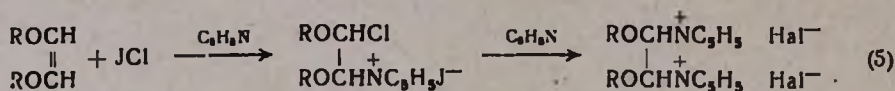
Оставляя открытым вопрос о синхронном процессе по схеме 2, в двухстадийной схеме 3 мы отдавали предпочтение пути (а), включающему предварительное образование V с последующим взаимодействием с диеном, хотя и не располагали достаточно убедительными экспериментальными данными, кроме нижеприводимых косвенных указаний, которые не нашли своего отражения в ранее опубликованных статьях. Третичный амин как более нуклеофильный должен реагировать с бромом быстрее, чем 1,3-диен. Подтверждением могут служить следующие экспериментальные данные: при взаимодействии триэтиламина с дибромидом изопрена при -30° образуется соль III с 70% выходом, а при взаимодействии смеси триэтиламина и изопрена при -30° с бромом образуется лишь гидробромид триэтиламина с 80% выходом. Эти результаты говорят о том, что при встрече брома со смесью диена и амина первым актом является взаимодействие брома с амином. Даже при 4-кратном избытке диена соли III образуется не более 28%; основная часть амина переходит в гидробромид. К этому можно добавить, что при взаимодействии эквимольных количеств триэтиламина, готового дибромид изопрена и брома при -30° получается исключительно гидробромид триэтиламина (80%).

Поводом к возобновлению наших исследований в этой области послужили нижеприводимые литературные данные, с которыми, к сожалению, мы раньше не были знакомы.

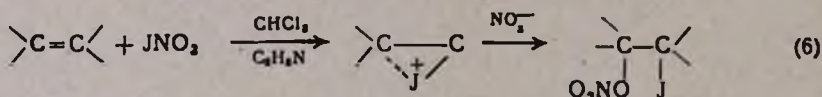
В статье [9], которая, по-видимому, из-за заглавия «Галогенирование олефинов в гетероциклических третичных аминах» в свое время выпала из нашего поля зрения, сообщается об образовании солей аммония при взаимодействии брома или хлористого йода с охлаждаемой льдом смесью олефина и амина. В качестве олефинов использовались циклогексен и цикlopентен, а аминов — пиридин, хинолин и изохинолин. Температура реакции не указывается, по-видимому, 0° , продолжительность 3 часа. Указывается, что выходы повышаются при избытке амина и падают при замене пиридина хинолином, но даже при 4-кратном избытке амина выходы невысокие (от 14 до 34%). Наилучший выход (67%) получен при взаимодействии хлорйода с пиридином и циклогексеном. При замене хлористого йода бромом и пиридина хинолином в тех же условиях образуется дибромциклогексан с 74% выходом. Реакция представляется схемой



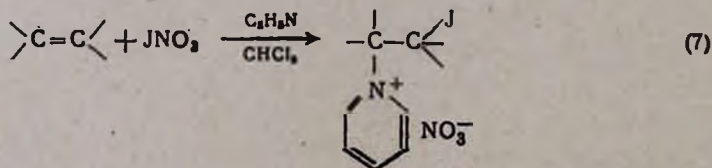
т. е. рассматривается как сопряженное галоидирование олефина. Правильность схемы авторы видят в том, что дигалогениды типа VI — 1,2-дибромциклогексан или 1-йод-2-хлорциклогексан, в описанных условиях (0°) не реагируют с пиридином и с высоким выходом возвращаются обратно. В статье [10] указывается, что в результате взаимодействия 1,2-диалкоксиэтена с хлористым йодом в присутствии пиридина образуются эквимольные количества N,N-[1,2-диалкоксиэтилен]-бис-пиридиний хлорида и -бис-пиридиний йодида.



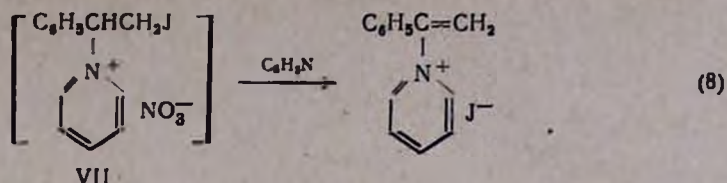
Указывается также, что при взаимодействии 1,2-диалкоксиэтена с хлористым йодом образуется 1,2-дихлор-1,2-диалкоксиэтан и выделяется элементарный йод. При дальнейшем добавлении пиридина получается N,N-[1,2-диалкоксиэтилен]-бис-пиридиний хлорид. Об образовании четвертичной соли аммония указывается и в [11, 12], посвященных изучению взаимодействия йодонитрата с олефинами в хлороформ-пиридиновом растворе. Предлагается схема, аналогичная вышеприведенной (4).



Указывается, что во всех случаях в качестве побочного продукта образуется пиридиниевая соль.

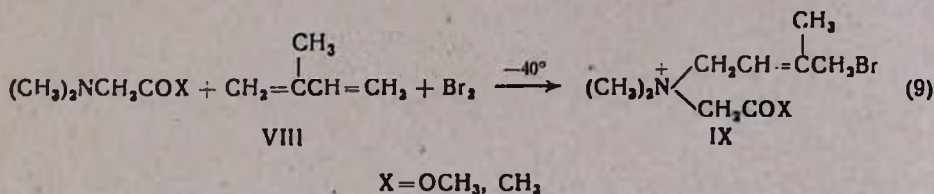


В случае стирола в результате дегидрогидрирования промежуточно образовавшейся соли VII пиридином образуется йодистый N-[1-(1-фенилэтилен)]пиридиний.

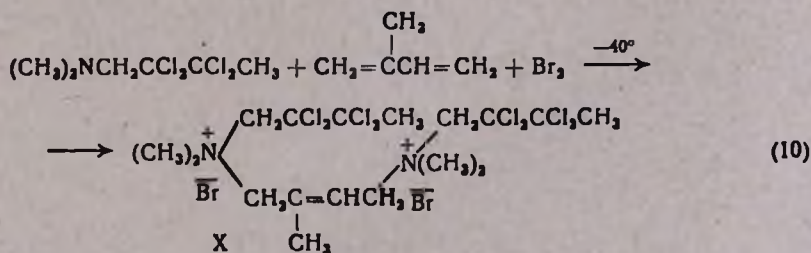


Целью возобновления наших исследований в области этой реакции является расширение области ее применения в смысле вовлечения новых третичных аминов, а также изучение влияния природы реагентов и условий опыта на механизм реакции этой трехкомпонентной системы.

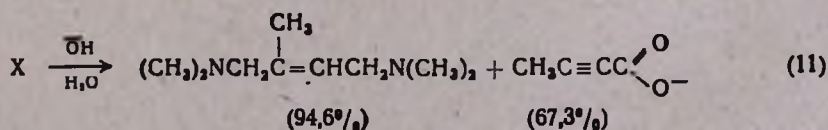
В настоящей работе установлена возможность успешного использования в качестве третичных аминов диметилацетонил-, диметилкарбметоксиметил- и диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аминов. В случае диметилацетонил- и диметилкарбметоксиметиламинов брались эквимольные количества амина, изопрена и брома. В обоих случаях были получены моноаммониевые соли с высоким выходом — 83,5 и 78%, соответственно.



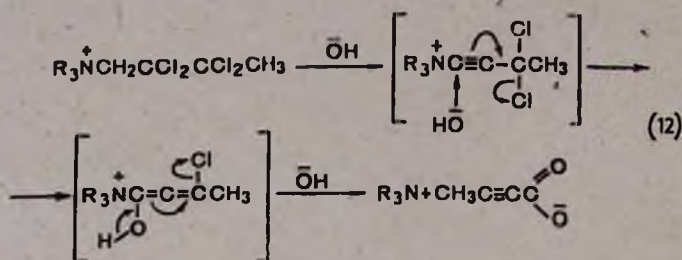
В случае диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)амин реакцию специально проводили в условиях образования диаммониевой соли—в спиртовом растворе и с двойным мольным количеством амина. В результате 2-часового взаимодействия при —40° была получена диаммониевая соль с 78% выходом.



Образовавшаяся диаммониевая соль X, как и следовало ожидать, по аналогии с хлористым триметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аммонием [13, 14], под действием 5% водного раствора едкого кали уже при 10° легко и быстро расщепляется с образованием тетроловой кислоты и 1,4-бис-(диметиламино)-2-метил-2-бутена.



Образование тетроловой кислоты представляется схемой, включающей дегидрогалондирование за счет протонизации α -водородных атомов с последующим нуклеофильным замещением атомов галогена γ -положения с переносом реакционного центра.



На примере пиридина и изопрена повторены ранее проведенные опыты по влиянию мольных соотношений и порядка взаимодействия реагентов на ход реакции. В реакцию брался тщательно очищенный и высушенный пиридин. Результаты приведены в табл. 2. Следует указать, что ранее бромистый 1,4-бис-пиридиновый-2-метил-2-бутен описывался нами как вязкое вещество [7]. В опытах с тщательно очищенным пиридином получается кристаллическая соль с т. пл. 173—174°.

Таблица 2

Влияние мольных соотношений пиридина, брома и изопрена
и последовательности их взаимодействия на ход реакции (—40°, 2 часа)

Мольное соотношение пиридин : бром : изопрен	№ опытов	Очередность смешения реагентов	В ы х о д ы, %			
			моно-соль	ди-соль	дибромид изопрена	не вошедший в реакцию пиридин
1:1:1	1	Смесь пиридин, изопрен + Br ₂ за 15 мин.	69	2	25	23
	2	Пиридин + Br ₂ за 15 мин., затем изопрен за 15 мин.	77	—	9	20
	3	Изопрен + Br ₂ за 15 мин., затем пиридин за 15 мин.	5,1	3,8	75	88
3:1:1	4	Смесь пиридин, изопрен + Br ₂ за 15 мин.	—	78*	17	40
	5	Пиридин + Br ₂ за 15 мин., затем изопрен за 15 мин.	59	29	1	54
	6	Изопрен + Br ₂ за 15 мин., затем пиридин за 15 мин.	—	42*	40	70

* Т. пл. 173—174°.

Общий выход моно- и диаммониевых солей в опытах 2 и 5 не только не уступает, но даже несколько превышает выходы, полученные в опытах 1 и 4. Высокий выход моноаммониевой и низкий диаммониевой

соли в опыте 5, по-видимому, объясняются плохой перемешиваемостью реакционной смеси. Результаты опытов 3 и 6 для нас оказались несколько неожиданными. Вероятно, при -40° скорость реакции дибромиды изопрена с пиридином значительно ниже. Об этом говорят и результаты опытов 1 и 4.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. ТСХ на «Силуфол» UV-254 в системе растворителей *n*-бутанол — этанол — уксусная кислота — вода, 10 : 7 : 3 : 2. ГЖХ сняты на хроматографе «Хром-31» (колонка 10% твин-40+5% апиезон-L на целитс-454, $L=1,2$ м, $d=6$ мм, скорость He 60—80 мл/мин.

Общее описание опытов по взаимодействию пиридина, изопрена и брома. При температуре -40° в указанном в табл. 2 порядке и мольном соотношении вводились в реакцию пиридин, бром и изопрен. Охлаждение и перемешивание продолжалось 2 часа, затем образовавшаяся соль промывалась абс. эфиром и перекристаллизовывалась. Эфирная вытяжка обрабатывалась титрованной кислотой и обратным титрованием определялось количество не вошедшего в реакцию амина. Эфирный слой перегонялся, к остатку прибавлялся спиртовой раствор триэтиламина. После суточного стояния отгонялся спирт и по количеству образовавшегося бромистого 1,4-бис-триэтиламмоний-2-метил-2-бутена с т. пл. 194° определялся выход дибромиды изопрена.

Взаимодействие брома со смесью изопрена и диметилкарбметоксиметиламина. К смеси 3,4 г (0,05 моля) изопрена и 5,85 г (0,05 моля) диметилкарбметоксиметиламина при непрерывном перемешивании и охлаждении до -40° в течение 15 мин. прикапывалось 8 г (0,05 моля) брома. Охлаждение и перемешивание продолжалось еще 2 часа. Полученная соль несколько раз промывалась абс. эфиром и сушилась. Получено 13,5 г (0,0391 моля, 78,2%) бромистого 1-диметилкарбметоксиметиламмоний-4-бром-3-метил-2-бутена (VIII) с т. пл. $113-114^\circ$. М. в. 348,6. $C_{10}H_{19}NO_2Br_2$. М. в. выч. 345. Найдено %: C 34,96; H 5,65; N 3,99; Br 23,59. Вычислено %: C 34,78; H 5,50; N 4,05; Br 23,18. R_f 0,78. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 900, 940, 1150, 1210, 1240, 1645, 1740, 3012, 3065 ($-COO-$ и $HC=C-$ группы).

Взаимодействие брома со смесью изопрена и диметилацетониламина. Аналогично предыдущему из 1,36 г (0,02 моля) изопрена, 2,02 г (0,02 моля) диметиламиноацетона и 3,2 г (0,02 моля) брома получено 5,5 г (0,0167 моля, 83,5%) бромистого 1-диметилацетониламмоний-4-бром-3-метил-2-бутена (IX) с т. пл. $93-94^\circ$. М. в. 331. $C_{10}H_{19}NOBr_2$. М. в. выч. 329. Найдено %: N 4,31; Br 24,16. Вычислено %: N 4,25; Br 24,31. R_f 0,75. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 960, 1650, 1720, 3020, 3060 ($-C=O$, $HC=C-$ группы).

Взаимодействие брома со смесью изопрена и диметил(2,2,3,3-тетра-хлорбутил)амина. К охлажденному до -40° спиртовому раствору 4,8 г

(0,02 моля) диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)амин и 0,68 г (0,01 моля) изопрена в течение 15 мин. прикапывалось 1,6 г (0,01 моля) брома. Охлаждение и перемешивание продолжалось еще 2 часа. После обычной обработки получено 5,5 г (0,00779 моля, 77,9%) бромистого 1,4-бис[диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аммоний]-2-метил-2-бутена (X) в виде сильно гигроскопичного белого кристаллического вещества. М. в. 717. $C_{17}H_{30}N_2Br_2Cl_8$. М. в. выч. 706. Найдено %: N 4,13; Br 22,31. Вычислено %; N 3,96; Br 22,66.

Водно-щелочное расщепление бромистого 1,4-бис[диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аммоний]-2-метил-2-бутена. К водному раствору 5,3 г (0,0075 моля) бромистого 1,4-бис[диметил(2,2,3,3-тетрахлорбутил)аммоний]-2-метил-2-бутена при 10° добавлялся 5% раствор едкого кали (0,075 моля). Через 2 часа образовалось 0,0594 г-экв (99%) ионного галонда (7,92 г-ат на 1 моль соли). Реакционная смесь экстрагировалась эфиром. В эфирном экстракте титрованием найдено 0,0071 моля (94,6%) амина. Перегонкой получено 1,08 г (93,1%) 1,4-диметиламино-2-метил-2-бутена с т. кип. 70—72°/10 мм, n_D^{20} 1,4460, т. пл. пикрата 171—172° [15]. Идентифицирован сравнением с известным образцом методом ГЖХ. Из водного слоя после подкисления и экстрагирования эфиром выделено 0,85 г (67,3%) тетроловой кислоты с т. пл. 78° [13]. М. в. 86. $C_4H_4O_2$. М. в. выч. 84.

**ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆԻ, ՉԱԴԵՑԱԾ ՄԻՍՑՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԲՐՈՄԻ
ՓՈԽԱԶԴՄԱՄԲ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Խ. ԴՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ,
Զ. Վ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Վերականգնված են երրորդային ամինի, զուգորդված դիենի և բրոմի փոխազդմամբ շորրորդային ամոնիումային աղերի սինթեզին վերաբերող հետազոտությունները: Ռեակցիայի մեջ ներգրավված են դիմեթիլացետոնիլ-, դիմեթիլարամեթոքսիմեթիլ-, դիմեթիլ(2,2,3,3-տետրաքլորբուտիլ)ամինները:

Բերվում են փորձնական տվյալներ, որոնք խոսում են հօգուտ այն բանի, որ բրոմը նախ փոխազդում է ամինի հետ, առաջացնելով բրոմամոնիումբրոմիդ, որն իր հերթին փոխազդելով զուգորդված դիենի հետ՝ առաջացնում է շորրորդային ամոնիումային աղ:

**SYNTHESIS OF QUARTEARNARY AMMONIUM SALTS BY THE
INTERACTION OF TERTIARY AMINES, UNSATURATED
COMPOUNDS, AND BROMINE**

A. T. BABAYAN, A. Ch. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN,
J. V. GRIGORIAN and G. T. BABAYAN

The interaction of tertiary amines, conjugated dienes and bromine leading to the synthesis of quaternary ammonium salts has been inves-

tigated. The following amines has been involved in this interaction: dimethylacetyl, dimethylcarbomethoxymethyl, and dimethyl (2,2,3,3-tetrachlorobutyl)amines. According to experimental data obtained in the course of our investigations, apparently bromoammonium bromide is formed by the reaction of bromine with the amine, which then reacts with the conjugated diene to form the quaternary salt.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
2. O. Wallach, Ann., 259, 306 (1890).
3. M. Dellepln, Ann. Chim. Phys., [7], 8, 452 (1896).
4. Ira Remsen, J. F. Norris, J. Am. Chem. Soc., 18, 91 (1896).
5. A. Hantzsch, W. Grab, Chem. Ber., 38, 2157 (1905).
6. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Авт. свид. СССР, № 389080 от 3.2.1971 г., Бюлл. изобр. № 29 (1973).
7. А.Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, ДАН Арм. ССР, 55, 42 (1972).
8. А. Т. Бабалян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 104 (1975).
9. F. N. Hayes, H. K. Suzuki, D. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 72, 4524 (1950).
10. Horst Baganz, Ber., 87, 1379 (1954).
11. U. E. Diner, J. W. Lowry, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1970, 339.
12. U. E. Diner, M. Worsley, J. W. Lowry, J. Chem. Soc., "C", 1971, 3131.
13. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, ЖОХ, 26, 1945 (1956).
14. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, Р. Б. Минасян, ДАН Арм ССР, 39, 99 (1964).
15. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

XVI. НОВЫЙ СИНТЕЗ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛИНОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, М. С. МАЦОЯН и А. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

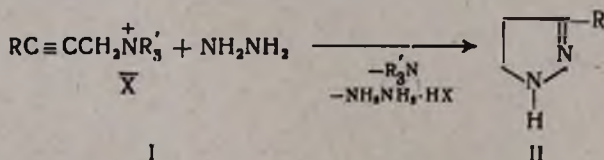
Поступило 9 II 1979

Найдено, что при взаимодействии четвертичных аммониевых солей, содержащих пропаргильную группировку с гидразином, происходит циклизация с образованием 3-замещенных пиразолинов-2. Предложены препаративные методы синтеза 3-метилпиразолина и 3-метилпиразола.

Библ. ссылок 9.

Ранее был разработан простой метод синтеза 3-замещенных пиразолинов путем циклоприсоединения гидразина к винилацетиленовым соединениям [1].

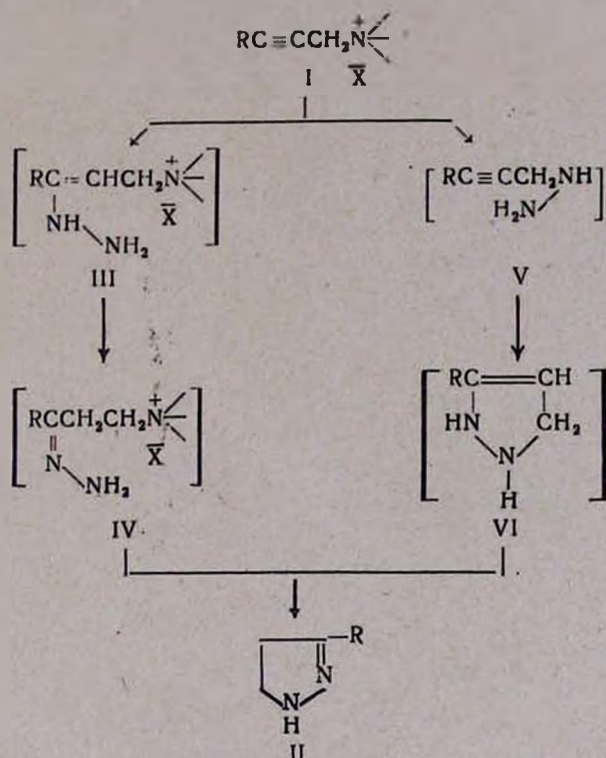
В продолжение систематических исследований в области синтеза пиразолинов и пиразолов недавно нами установлено [2], что при нагревании при 90—110° четвертичных аммониевых солей I, содержащих пропаргильную группировку с избытком гидразина (гидразингидрата), происходит выделение триалкиламина и моногидрогалогенида гидразина с образованием 3-замещенных пиразолинов-2 (II).



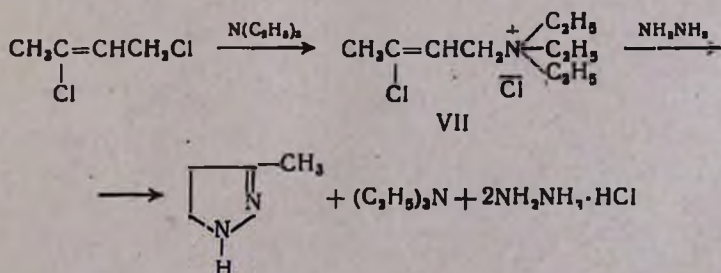
По этой реакции нами осуществлен синтез, например, 3-метилпиразолина и 3-(α-окс-α-метилэтил)пиразолина.

Механизм описываемой реакции нами специально не исследован, но наиболее вероятно, что вначале происходит присоединение гидразина по тройной связи, активированной электроноакцепторной аммониевой группой, с образованием промежуточного енгидразина III, который через изомеризацию в гидразон IV в условиях реакции циклизуется (внутримолекулярное N-алкилирование соли IV) в 2-пиразолин (II). Небезынтересно отметить, что возможность циклизации гидразонов β-аминокетонов типа

(IV) в литературе обсуждена [3]. Нельзя исключить также параллельное или альтернативное образование пиразолинов (II) путем первоначального N-алкилирования [4] с заменой аммонийного азота на гидразинную группу; при этом образующийся ацетиленовый гидразин V, как нами ранее было показано [5], легко может циклизироваться в неустойчивый гетероцикл VI, необратимо изомеризующийся в пиразолин-2 (II).

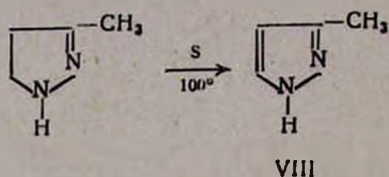


Оказалось, что в найденную реакцию синтеза 3-замещенных пиразолинов можно вовлекать также четвертичные аммониевые соли с потенциальной тройной связью. Так, хлорэтилат 1-диэтиламино-3-хлорбутена-2 (VII), легко получаемый из многотоннажного побочного продукта производства хлоропренового каучука—1,3-дихлорбутена-2 и триэтиламина, аналогичным образом вступает в реакцию циклизации с гидразином; по-видимому, процесс дегидрохлорирования предшествует реакции циклизации.



Указанный путь синтеза 3-метилпиразолина предложен в качестве препаративного метода [6].

Строение полученных пиразолинов доказано ИК и ПМР спектроскопией. Строение 3-метилпиразолина подтверждено также превращением его в ароматический аналог—3-метилпиразол (VIII), путем дегидрирования с помощью элементарной серы.



Доступность исходных веществ, сравнительная простота синтеза и высокий выход (90%) продукта дает возможность предложить этот путь синтеза 3-метилпиразола в качестве препаративного метода.

Экспериментальная часть

Соль VII получали по прописи [7], соль I ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$, $X=Br$)—нагреванием эквимольных количеств 1-бромбутина-2 и триэтиламина в эфире, а I ($R=C(CH_3)_2OH$, $R'=C_2H_5$, $X=Br$)—нагреванием эквимольных количеств 1-диэтиламино-4-метил-4-оксипентина-2 и бромистого этила в ацетонитриле.

I ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$, $X=Br$), выход 91,7%, т. пл. 116—118°. Найдено %: N 5,96; Br 33,61. $C_{10}H_{20}NBr$. Вычислено %: N 5,99; Br 34,18. II ($R=C(CH_3)_2OH$, $R'=C_2H_5$, $X=Br$), выход 89,2%, т. пл. 136—138°. Найдено %: N 5,28; Br 29,30. $C_{12}H_{24}NOBr$. Вычислено %: N 5,04; Br 28,66.

ИК спектры снимали на приборе UK-10, спектры ПМР—на спектрометре «Perkin—Elmer 12B» (60 МГц) с ГМДС в качестве внешнего эталона.

3-Метилпиразолин (II, $R=CH_3$). 1. В колбе для перегонки нагревали смесь 23,4 г (0,1 моля) бромэтилата 1-диэтиламинобутина-2 (I, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$, $X=Br$) и 9,6 г (0,3 моля) безводного гидразина. При 90—100° начинается бурное вскипание реакционной смеси с перегонкой триэтиламина, которого выделилось 7,5 г (74,2%). Остаток многократно экстрагировали эфиром и сушили над сульфатом магния. После удаления эфира продукт перегнали в вакууме. Получено 3,6 г (42,8%) 3-метилпиразолина с т. кип. 47°/11 мм, n_D^{20} 1,4761, d_4^{20} 0,9566, пикрат, т. пл. 150° [8]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1625 ($C=N$), 3200 (NH).

2. В колбе нагревали смесь 22,5 г (0,1 моля) хлорэтилата 1-диэтиламино-3-хлорбутена-2 (VII) и 12,8 г безводного гидразина. При 100—110° начинается бурное вскипание реакционной смеси с отгонкой триэтиламина, которого выделилось 8 г (79,2%). Остаток многократно экстрагировали эфиром и сушили над сульфатом магния. После удаления эфира продукт перегнали в вакууме. Получено 5,4 г (64,2%) 3-метил-

пиразолина с т. кип. $47^{\circ}/12$ мм, n_D^{20} 1,4755, d_4^{20} 0,9566, пикрат, т. пл. $150-151^{\circ}$ [8]. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,90 с (3H, CH₃), 2,45 м (2H, CH₂N), 3,23 м (2H, CH₂), 5,0 с (1H, NH). К остатку после экстрагирования эфиром прибавили 50 мл метилового спирта, выпавший белый кристаллический осадок отфильтровали и высушили. Получено 9,8 г (71, 7%) моногидрохлорида гидразина с т. пл. $90,5-91,5^{\circ}$.

3-(α -Окси- α -метилэтил)пиразолин (II, $R=C(CH_3)_2OH$). В колбе нагревали смесь 27,8 г (0,1 моля) бромэтилата 1-диэтиламино-4-метил-4-оксипентина-2 (I, $R=C(CH_3)_2OH$, $R'=C_2H_5$, $X=Br$) и 9,6 г (0,3 моля) сухого гидразина. При 110° начинается бурное вскипание реакционной смеси и перегоняется триэтиламин. Всего выделилось 8,2 г (88,1%) триэтиламина. К остатку прибавили конц. водный раствор едкого кали до выделения маслянистого слоя, который многократно экстрагировали бензолом, сушили над сульфатом магния. После удаления бензола остаток разогнали в вакууме. Получено 7 г (56,4%) 3-(α -окси- α -метилэтил)-пиразолина с т. кип. $96-97^{\circ}/1,5$ мм, n_D^{20} 1,4958, d_4^{20} 1,0604. Найдено %: N 21,90. C₆H₁₂N₂O. Вычислено %: N 21,84. $M_{r,D}$ 35,72, выч. 35,52. Пикрат, т. пл. $175-176^{\circ}$ (из смеси этилацетат-метанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1595 (C=N).

3-Метилпиразол (VIII). Смесь 8,4 г (0,1 моля) 3-метилпиразолина и 3,2 г тонкоизмельченной серы нагревали при 100° до окончания выделения сероводорода ($\sim 3-4$ часа). Продукт разогнали в вакууме. Получено 7,5 г (90,3%) 3-метилпиразола (VIII) с т. кип. $58^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,0214, т. пл. пикрата 142° , комплексной соли с AgNO₃ 121° , с HgCl₂ $166-167^{\circ}$ [9].

ԱԶՈԼՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XVI. 3-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՅ ՊԻՐԱԶՈԼԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՏՈՅԱՆ և Ա. Ա. ՍԱՀԱԿԻԱՆ

Գտնված է, որ պրոպարգիլային խմբավորում պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերի՝ $RC\equiv C-CH_2-$ և հիդրազինի փոխազդեցության ժամանակ տեղի է ունենում ցիկլացում 3-տեղակաված 2-պիրազոլինների առաջացմամբ: Առաջարկված է 3-մեթիլպիրազոլինի և 3-մեթիլպիրազոլի սինթեզի պրեպարատիվ մեթոդներ:

SYNTHESIS OF AZOL DERIVATIVES AND POLYMERS BASED UPON THE FORMER

XVI. A NEW SYNTHESIS OF 3-SUBSTITUTED PYRAZOLINES

E. G. DARBINIAN, M. S. MATSOYAN and A. A. SAHAKIAN

It has been found that a cyclization reaction occurs during the interaction of hydrazine with quaternary ammonium compound containing

propargylic $R-C\equiv C-CH_2$ -groups and as a result of this 3-substituted 2-pyrazolines are formed. Preparative methods for 3-methylpyrazoline and 3-methylpyrazole synthesis have been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, ХГС, 1987, 378; С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, Авт. свид. СССР № 199899, 1967. Бюлл. изобр. № 16, 1967; Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 180 (1970).
2. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, ХГС, 1978, 1428.
3. А. Н. Кост, В. В. Ершов, ЖОХ, 27, 1725 (1957).
4. Сб. «Органические реакции», т. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 179.
5. Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 61 (1970).
6. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, Авт. свид. СССР № 642309, 1978. Бюлл. изобр., № 2, 1979.
7. А. Т. Бабалян, И.Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
8. J. Elguero, R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France, 1965, 769.
9. K. Auwers, W. Kohlaas, Ann., 437, 41 (1924); L. Knorr, J. Macdonald, Ann., 279, 227 (1894).

УДК 547.1+811+260.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ЗАМЕШЕННЫХ (АЛЛИЛОВЫХ) ПРОИЗВОДНЫХ 2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНА

С. А. ВАРТАНЯН, Д. О. САПОНДЖЯН и А. О. ТОСУНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР
 им. А. Л. Миджояна, Ереван

Поступило 29 VI 1979

Синтезированы хлор-, окси-, аминопроизводные 2,2-диметил-4-бутенилтетрагидропирана. Изучены их аллильные перегруппировки.

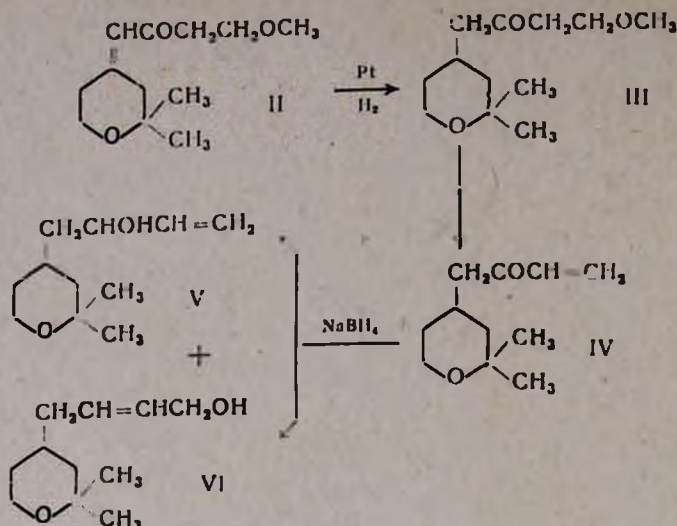
Библ. ссылок 2.

В литературе имеется много работ, посвященных аллильным перегруппировкам. Однако данные об аллильных производных N,S и O-содержащих шестичленных гетероциклов отсутствуют, поэтому нами были синтезированы некоторые производные 2,2-диметилтетрагидропирана, содержащие в положении 4 аллильные группировки, и исследованы их превращения.

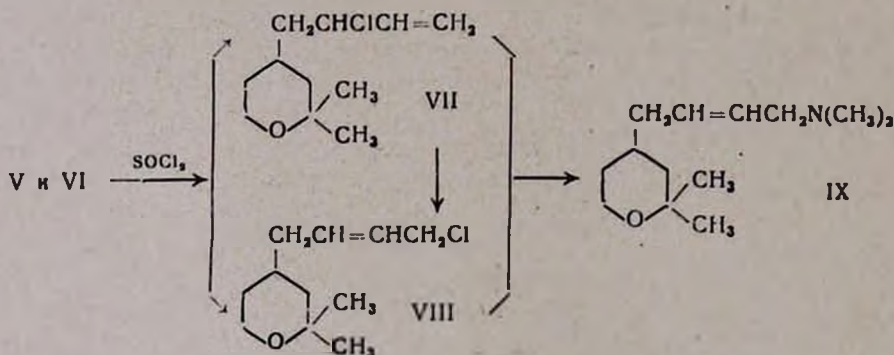
Конденсацией 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она с винилацетиленом и последующей изомеризацией полученного карбинола I в сухом метаноле под действием сернокислой ртути и серной кислоты синтезирован метоксивинилкетон II. Гидрированием II в присутствии Pt-катализатора получен 2,2-диметил-4-(2-кето-4-метоксибутил)тетрагидропиран (III). Отщепление метанола от III с помощью *n*-толуолсульфокислоты привело к соответствующему α,β -непредельному кетону—2,2-диметил-4-(2-кето-3-бутенил)тетрагидропирану (IV).

Восстановление кетогруппы IV боргидридом натрия привело к образованию смеси двух изомерных аллиловых спиртов—2,2-диметил-4-(2-оксип-3-бутенил)тетрагидропирана (V) и продукта его анионотропной перегруппировки—2,2-диметил-4-(4-окси-2-бутенил)тетрагидропирана (VI).

Изомерные спирты разделены с помощью ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности. Соотношение V и VI составляет 5,5 : 4,5.



Смесь изомерных спиртов V и VI, взаимодействуя с хлористым тио-
нилом, образует смесь аллильных хлоридов VII и VIII с преобладанием
изомера с первичным атомом хлора VIII в соотношении 1 : 4. Под дей-
ствием хлористого цинка VII полностью изомеризуется в VIII. Показа-
но также, что из смеси хлоридов VII и VIII при взаимодействии с ди-
метиламином образуется только один продукт—2,2-диметил-4-(4-дими-
тиламино-2-бутенил)тетрагидропиран (IX).



Наличие изомерных продуктов V, VI, VII, VIII установлено с по-
мощью ГЖХ и ТСХ, а их разделение осуществлено хроматографирова-
нием на тонком слое окиси алюминия. Строение синтезированных соеди-
нений установлено ИКС анализом. Фармакологическое испытание VIII
показало, что он обладает умеренной коронарорасширяющей актив-
ностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Синтез 2,2-диметил-4-ви-
нилэтинитетрагидропиран-4-ола [1] и его изомеризация в соответст-

вующий метоксивинилкетон [2] осуществлены по известным методикам.

2,2-Диметил-4-(4-метокси-2-кетобутил)тетрагидропиран (III). 40 г (0,019 моля) метоксивинилкетона II гидрируют без растворителя на Pt-катализаторе (по Адамсу). Получают 38,6 г (96,1%) III, т. кип. 96—98°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4656, d_4^{20} 1,0169, MR_D 58,33, выч. 58,71. Найдено %: С 67,50; Н 10,80. $C_{12}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 67,25; Н 10,34.

2,2-Диметил-4-(2-кето-3-бутенил)тетрагидропиран (IV). 32,1 г (0,15 моля) метоксикетона III нагревают при 100° и 30 мм рт. ст. 2 часа в присутствии *p*-толуолсульфокислоты (0,2 г) и небольшого количества пирогаллола. После охлаждения продукт растворяют в эфире, промывают раствором поташа и водой, высушивают над сульфатом магния. Получают 25,1 г (92,3%) IV, т. кип. 87—89°/2 мм, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,9761, MR_D 52,09, выч. 51,99. Найдено %: С 72,51; Н 9,99. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 72,49; Н 9,95. ИК спектр, cm^{-1} : 1640 (C=C) и 1710 (сопр. C=O).

Гидрирование 2,2-диметил-4-(2-кето-3-бутенил)тетрагидропирана (IV). К смеси 2 г боргидрида натрия, 30 мл воды и нескольких капель конц. раствора едкого натра прикапывают при комнатной температуре 9,1 г (0,05 моля) винилкетона IV, растворенного в 20 мл метанола. Перемешивание продолжают еще в течение 3 час. при 75°. После охлаждения смесь подкисляют разбавленной серной кислотой и под уменьшенным давлением удаляют метанол. Образовавшиеся спирты высаливают поташом, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. Получают 6,1 г (73,7%) смеси изомерных спиртов V и VI, т. кип. 93—110°/1 мм, n_D^{20} 1,4633, d_4^{20} 0,9839. С помощью ГЖХ установлено наличие двух изомерных спиртов в соотношении 1:1, которые разделяют ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия в системе эфир—бензол, 1:5. Из смеси 2,5 г изомерных спиртов выделены две фракции: 1. 0,9 г (36%) V, т. кип. 93—94°/1 мм, n_D^{20} 1,4613, R_f 0,64. ИК спектр, cm^{-1} : 3080, 1643, 998 (монопозамещ. винильная группа). 2. 1,1 г (44%) VI, т. кип. 98—99°/мм, n_D^{20} 1,4656, R_f 0,3. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (дв. связь).

Взаимодействие смеси аллиловых спиртов V, VI с хлористым тионом. К раствору 18 г смеси аллиловых спиртов в 30 мл бензола по каплям добавляют 18 г хлористого тионила в 20 мл сухого бензола. Смесь при перемешивании нагревают при 70—80° 3 часа. После охлаждения и разбавления 50 мл эфира и 50 мл воды смесь нейтрализуют раствором поташа, сушат над хлористым кальцием. Получают 11,9 г (60,1%) смеси двух изомерных хлоридов VII и VIII, т. кип. 80—90°/2 мм, n_D^{20} 1,4560, d_4^{20} 0,9667. Из смеси 3 г изомерных хлоридов с помощью ТСХ выделены две фракции: 1. 0,5 г (16,67%) VIII, т. кип. 85—86°/1 мм, n_D^{20} 1,4558, R_f 0,81. 2. 2 г (66,67%) VIII, т. кип. 88—90°/1 мм, n_D^{20} 1,4579, R_f 0,43. Разделение осуществлено в системе эфир—бензол, 1:6, ИК спектр, cm^{-1} : 1 фракции 3090, 1650, 1000 (незамещ. дв. связь), 2 фракции 1645 (замещ. дв. связь).

Изомеризация хлорида VII в хлорид VIII. 2 г хлорида VII и 0,1 г свежерасплавленного хлористого цинка оставляют при комнатной температуре на 2 суток. Разбавляют 20 мл эфира, промывают водой, высушивают над сульфатом магния и перегоняют. Получено 1,2 г (60%) хлорида VIII, т. кип. 89—90°/1 мм, n_D^{20} 1,4581. По ГЖХ—индивидуальное вещество.

2,2-Диметил-4-(4-диметиламино-2-бутенил)тетрагидропиран (IX). Через смесь 11,7 г изомерных хлоридов VII и VIII в 50 мл сухого эфира при 20° пропускают ток сухого диметиламина. На следующий день после обычной обработки получают 6,2 г (52,54%) IX, т. кип. 94—96°/2 мм, n_D^{20} 1,4610. Найдено %: С 73,54; Н 11,71; N 7,00. $C_{13}H_{25}NO$. Вычислено %: С 73,88; Н 11,92; N 6,63. По ГЖХ является индивидуальным веществом. ИК спектр, cm^{-1} : 1649 (замещ. дв. связь). Гидрохлорид, т. пл. 130—131°.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ 4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ (ԱԼԻԼԱՅԻՆ) ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Դ. Օ. ՍԱՊՈՆՋՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՍՈՒՆՅԱՆ

Սինթեզված են 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանի մի շարք նոր ածանցյալներ, որոնք 4-րդ դիրքում պարունակում են ալիլապիրտային, քլորիդային և ամինային խմբավորումներ: Ցույց է տրված, որ ալիլապիրտներից ալիլքլորիդներ ստանալիս գոյանում են 2 իզոմեր քլորիդներ, որոնք դիմեթիլամինի հետ փոխազդելիս առաջացնում են միայն մեկ ամին:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF SOME 4-SUBSTITUTED ALLYL DERIVATIVES OF 2,2-DIMETHYLTETRAHYDROPYRAN

S. H. VARTANIAN, D. O. SAPONJIAN and H. H. TOSSOUNIAN

2,2-Dimethyltetrahydropyran-4-allyl alcohols, chlorides and amines have been synthesized.

It has been shown that reaction of thionyl chloride with a mixture of allyl alcohols (V, VI) in a proportion of 5,5:4,5 yielded the corresponding chlorides VII and VIII (in a proportion of 1:5). However, the latter compounds produced only the amine IX with dimethylamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм.ССР, 12, 107 (1959).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Норавян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 196 (1964).

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XIV. 3-(*о*-или *п*-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-3-ФЕНИЛ-*N*-(ФЕНИЛИЗОПРОПИЛ)-ПРОПИЛАМИНЫ

Р. С. БАЛАЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

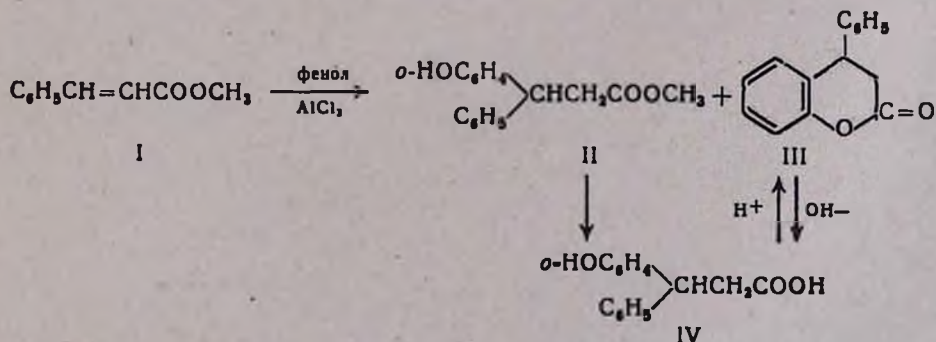
Поступило 30 VI 1979

Омылением продукта конденсации метилового эфира коричной кислоты с фенолом выделена 3-*о*-оксифенил-3-фенилпропионовая кислота. Взаимодействием хлорангидридов 3-*о*,*п*-оксифенил-3-фенилпропионовых кислот с фенамином получены амиды, восстановленные до соответствующих вторичных аминов.

Библ. ссылок 6.

В продолжение исследований в области *N*-замещенных дифенилпропиламинов [1, 2] синтезированы соединения, содержащие свободную гидроксильную группу в одной из фенильных групп. Наличие последней должно улучшить адсорбируемость молекулы на рецепторном участке. К тому же имеются предположения, обоснованные экспериментальными данными о гидроксилировании сегонтина в организме до оксипроизводного [3].

В качестве кислотного компонента нами был предусмотрен синтез 3-*о*-оксифенил-3-фенилпропионовой кислоты, осуществленный по следующей схеме:



Основной продукт—эфир II, выделенный при арилировании эфира коричной кислоты (I) фенолом, при омылении образует кислоту IV с т. пл. 95—96°.

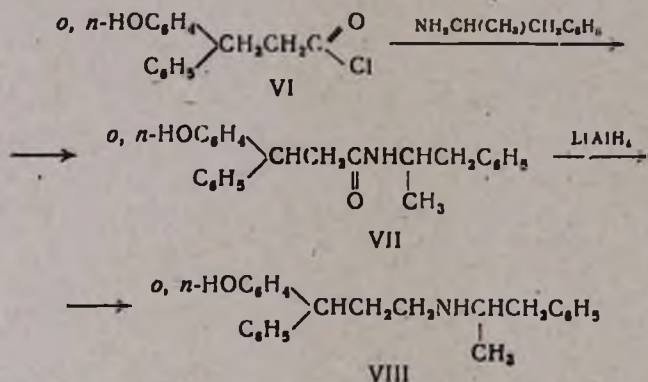
Циклизацией кислоты IV в кислой среде выделен продукт III, что возможно лишь при нахождении гидроксильной группы в *орто*-положении.

Для более четкой дифференциации образования *о*- и *п*-гидрокси-изомеров и для сравнения в дальнейшем зависимости биологической активности от положения гидроксильной группы осуществлен направленный синтез *пара*-изомера V конденсацией метилового эфира *п*-оксикоричной кислоты с бензолом и омылением соответствующего продукта конденсации [2].

Таким образом, арилирование по двойной связи эфира коричной кислоты идет в *орто*-положение и протекает как в присутствии мольного, так и избыточного количества катализатора—трихлористого алюминия, причем в последнем случае наряду с продуктом II образуется некоторое количество кумарина III и смесь *о*- и *п*- изомеров [4].

Кислота IV в ИК спектрах обнаруживает поглощение в области 2500—2750 см^{-1} , что характерно для оксикислот [5], а эфир II—широкое поглощение в области 3000—3500 и неглубокое в области 2600—2750 см^{-1} .

Конденсацией хлорангидридов VI с фенамином синтезированы кристаллические амиды VII, восстановленные алюмогидридом лития в соответствующие вторичные амины.



а. OH-*орто*, б. OH-*пара*

Амин VIIIA в ИК спектрах обнаруживает ассоциированную полосу поглощения аминной и гидроксильной групп, которая сохраняется при снятии спектра с разбавлением в четыреххлористом углероде при концентрациях вещества 0,05, 0,025, 0,0125 моля, что свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи.

При очистке гидрохлорида VIIIA удалось выделить диастереоизомеры, один из которых (т. пл. 252°) не растворяется в спирте при кипячении, а другой (т. пл. 215°) растворяется.

ИК и ПМР спектры выделенных соединений идентичны. В масс-спектрах обнаружен пик молекулярного иона m/e 345. Чистота конечных соединений проверена ТСХ.

Соединения VIIa, б проявили высокую адренолитическую и симпатолитическую активность [6].

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты в вазелиновом масле на приборе UR-20, масс-спектры—на спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон—тетраметилсилан, ТСХ—на силуфоловых пластинках.

Метиловый эфир 3-о-оксифенил-3-фенилпропионовой кислоты (I).

а) К 16 г (0,12 моля) треххлористого алюминия в 100 мл нитробензола при перемешивании прибавляют 11,2 г (0,12 моля) фенола, затем 20 г метилового эфира коричной кислоты в 100 мл нитробензола при 15—20°. Смесь нагревают 8 час. при 70°, охлаждают до 0°, разлагают 50 г льда, перемешивают полчаса и добавляют разбавленный (1 : 1) раствор соляной кислоты до исчезновения осадка. Экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом натрия, отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 192—195°/4 мм. Выход 16,24 г (52,4%).

б). К 20 г (0,15 моля) треххлористого алюминия в 200 мл нитробензола прибавляют 11,2 г (0,12 моля) фенола и затем 20 г (0,12 моля) метилового эфира коричной кислоты. Условия и обработка аналогичны вышеописанному. Т. кип. 1 фракции (смесь о- и п-изомеров) 155—160°/3 мм. Выход 1,6 г (5%). Затем собирают вещество при большом интервале кипения 170—200°/4 мм с общим выходом 22,4 г (70%). После перегонки смесь обрабатывают 10% раствором гидроокиси натрия до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. Из эфирного раствора выделяют 3-фенил-3,4-дигидрокумарин (III). Выход 6,2 г (19,3%), т. кип. 172—175°/2 мм, т. пл. 80—82° (из спирта).

Щелочной слой подкисляют разбавленным раствором соляной кислоты (1 : 1) до кислой реакции и экстрагируют эфиром. Из эфирного слоя выделяют метиловый эфир 3-о-оксифенил-3-фенилпропионовой кислоты (II). Выход 15,6 г (50,7%), т. кип. 190—193°/3 мм. Найдено %: С 74,71; Н 5,90. $C_{16}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 75,00; Н 6,25. ТСХ, подвижная фаза — бензол : ацетон (1 : 1). R_f II 0,77, R_f III 0,61.

3-о-Оксифенил-3-фенилпропионовая кислота (IV). а). Получена омылением 9,0 г (0,03 моля) метилового эфира 3-о-оксифенил-3-фенилпропионовой кислоты (II) и 3,2 г (0,08 моля) гидроокиси натрия в 16 мл воды. После экстракции эфиром осаждают кислоту в виде маслообразного вещества, которое кристаллизуется и очищается из бензола. Выход 6,4 г (76,3%), т. пл. 95—96°, R_f 0,5.

б). Получена омылением 3-фенил-3,4-дигидрокумарина (III) 15 % раствором гидроокиси натрия, т. пл. 95—96°, R_f 0,5.

в). Получена омылением смеси II и III 15% раствором гидроокиси натрия, т. пл. 95—96°, R_f 0,5 (система II, III). Найдено %: С 74,60; Н 6,00. $C_{16}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 74,36; Н 5,78.

3-Фенил-3,4-дигидрокумарин (III). Смесь 2,5 г (0,01 моля) IV, 2 мл уксусной и 2 мл серной кислот нагревают на водяной бане 4 часа, затем выливают в воду и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают 15% раствором карбоната натрия, водой и отгоняют растворитель. Выход 2,0 г (87%), т. пл. 80—82° (из спирта). ТСХ, подвижная фаза—бензол: ацетон (1 : 1), R_f 0,77.

3-п-Оксифенил-3-фенилпропионовая кислота (V) получена по [2].

Амиды VII. Смесь 4,5 г (0,018 моля) кислот IV или V, 1,3 мл хлористого тионила и 10 мл абс. бензола кипятят 6 час., отгоняют растворитель и к полученному хлорангидриду VI прибавляют по каплям 2,4 г (0,018 моля) фенамина и 1,6 г (0,018 моля) пиридина в 50 мл бензола. Перемешивают при комнатной температуре полчаса и кипятят еще 5—6 час., затем охлаждают, разбавляют водой, промывают 3% раствором соляной кислоты, растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из бензола. ТСХ, подвижная фаза—бензол: ацетон (4 : 1). VII (ОН-орто), выход 7,4 г (90,3%), т. пл. 148—149°. Найдено %: С 80,10; Н 7,25; N 3,70. $C_{24}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 80,19; Н 7,01; N 3,89. R_f 0,56. VII (ОН-пара), выход 7,02 г (85,70%), т. пл. 82—83°. Найдено %: С 80,36; Н 7,30; N 3,65. $C_{24}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 80,19; Н 7,01; N 3,89. R_f 0,73.

Амины VIII. К раствору 0,04 моля АГЛ в 100 мл абс. эфира прибавляют раствор 7,1 г (0,02 моля) амида VII в абс. эфире. Смесь нагревают 8—10 час., затем разлагают 10—15 мл воды при охлаждении, а осадок промывают на фильтре эфиром. После отгонки растворителя остаток переводят в гидрохлорид. ТСХ, подвижная фаза—бензол: ацетон (7 : 3) и пары аммиака. VIII (орто-ОН, 1 изомер), выход 1,30 г (18,3%), т. пл. 214—215° (из спирта). Найдено %: N 3,20; Cl 9,21. $C_{24}H_{28}NOCl$. Вычислено %: N 3,66; Cl 9,28. R_f 0,6, т. кип. основания 214—217°/1 мм. VIII (орто-ОН, 2 изомер), выход 4,05 г (57,1%), т. пл. 252°. Найдено %: N 3,45; Cl 9,32. $C_{24}H_{28}NOCl$. Вычислено %: N 3,66; Cl 9,28. R_f 0,67. Т. кип. основания 245—247°/1 мм. VIII (пара-ОН), выход 3,58 г (50,4%), т. пл. 188—190° (из смеси спирт-эфир, 1 : 1). Найдено %: N 3,87; Cl 9,51. $C_{24}H_{28}NOCl$. Вычислено %: N 3,66; Cl 9,28. R_f 0,58. Т. кип. основания 173—175°/3 мм.

ԱՐԱՎԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XIV. 3-[օ,պ-օքսիֆենիլ(3-ֆենիլ-N)ֆենիլիդոպրոպիլ]գրոպիլամիններ

Ռ. Մ. ԲԱՎԱՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

3-օ, *п*-օքսիֆենիլ-3-ֆենիլպրոպիլոնաթթուների քլորանհիդրիդների և ֆենամենի փոխներդրածությունից ստացվել են համապատասխան ամինները, որոնք լիթիումի ալյումոհիդրիդով վերականգնվել են մինչև երկրորդային ամիններ:

DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

XIV. 3-(*o*- OR *p*-HYDROXYPHENYL)-3-PHENYL-N-(PHENYLISOPROPYL)- PROPYLAMINES

R. S. BALAYAN and E. A. MARKARIAN

Saponification of the condensation product of methyl cinnamate and phenol led to the isolation of 3-*o*-hydroxyphenyl-3-phenylpropionic acid. The corresponding amides have been obtained by the interaction of 3(*o*- or *p*-(hydroxyphenyl-3-phenyl propionic acid chlorides with phenylisopropylamine, which were subsequently reduced into secondary amines with lithium aluminum hydride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 29, 37 (1976).
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Арм. хим. ж., 29, 704 (1976).
3. M. Volz, *Arzn. Forsch.*, 21, 1320 (1971).
4. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Авт. свид. СССР № 572045 (1977), Бюлл. изобр., № 4, 1979.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957, стр. 198.
6. О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Биол. ж. Армении, 32 (2), 142 (1979).

АЛКИЛИРОВАНИЕ 3,4-ДИМЕТИЛ-2,5-ДИГИДРОТИОФЕН-1,1-ДИОКСИДА АКРИЛОНИТРИЛОМ И ХЛОРИСТЫМ БЕНЗИЛОМ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. АСАТРЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН,
 А. П. ЕНГОЯН, С. М. МИРАКЯН и И. Т. МАРТИРОСЯН

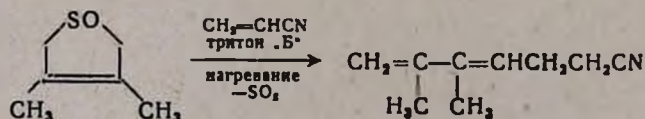
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 VI 1979

Осуществлено алкилирование 3,4-диметил-2,5-дигидротифен-1,1-диоксида акрилонитрилом в присутствии каталитических количеств тритона «Б» и хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе. Показано, что в первом случае образуется продукт алкилирования-отщепления, а во втором—алкилирования-изомеризации.

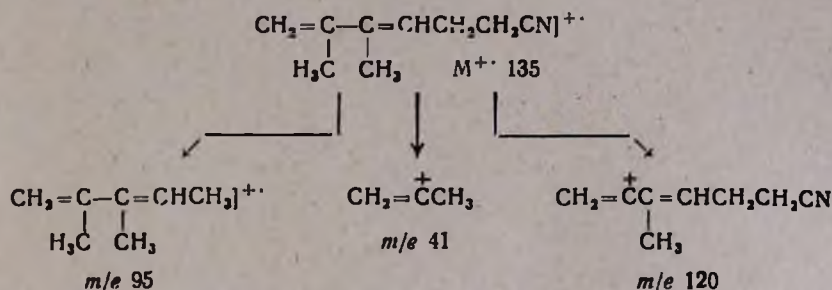
Табл. 1, библи. ссылок 4.

Ранее было установлено, что катализируемое основными агентами алкилирование 2,5-дигидротифен-1,1-диоксида (I) и 3-метил-2,5-дигидротифен-1,1-диоксида (II) акрилонитрилом, метилакрилатом и метилметакрилатом приводит к образованию продуктов прототропной аллильной изомеризации исходного сульфона, алкилирования-изомеризации, а также алкилирования с одновременным отщеплением двуокиси серы [1]. Можно было ожидать, что в случае 3,4-диметил-2,5-дигидротифен-1,1-диоксида (III) из-за наличия метильных групп в положениях 3 и 4 изомеризация будет несколько подавлена и выход продукта алкилирования-отщепления повысится. Однако оказалось, что в условиях [1] III в присутствии каталитических количеств натрия и едкого натра не алкилируется ни акрилонитрилом, ни стиролом. Алкилирование III удалось осуществить в присутствии каталитических количеств тритона «Б». Вакуумной перегонкой реакционной смеси выделен продукт алкилирования-отщепления—2,3-диметил-6-циано-1,3-гексадиен (IV) с чистотой 95% (ГЖХ) (табл.). Состав и строение последнего доказаны данными элементного анализа, ИК, ПМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии.



ИК-спектр, ν , см^{-1} : 895 (CH_2), 1380 (CH_3), 1610, 1645 ($\text{C}=\text{C}$ сопр.), 2270 ($\text{C}\equiv\text{N}$). В ПМР спектре две метильные группы проявляются при

1,80 и 1,88 м. д., причем их сигналы уширены за счет дальних спин-спин-овых взаимодействий с олефиновыми протонами. Поглощение 4 СН=протона наблюдается при 5,5 м. д. в виде уширенного триплета ($J \approx 7$ Гц), обусловленного взаимодействием с соседней 5-метиленовой группой, а *цис*- и *транс*-протоны концевой винильной группы (по отношению к СН₃) проявляются в виде двух широких сигналов при 4,87 и 4,97 м. д. Уширение всех сигналов олефиновых протонов также обусловлено дальними спин-спиновыми взаимодействиями. Резонансные поглощения протонов двух метиленовых групп наблюдаются в области 2,4—2,6 м. д. В масс-спектре IV наряду с пиком молекулярного нона (M^{++} 135) присутствуют фрагменты, образование которых можно представить следующей схемой:



Из таблицы видно, что максимальный выход целевого продукта (58%) достигается при увеличении количества катализатора в 3 раза (6 мл на 0,1 моля сульфолена).

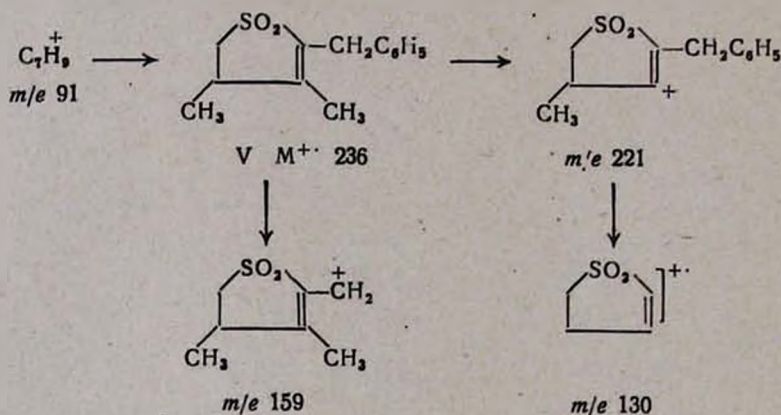
Таблица

Алкилирование 3,4-диметил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида (III)
акрилонитрилом и хлористым бензилом

Алкилирующий агент	Соотношение реагентов, моли	Растворитель	Тем-ра взаимодействия, °С	Продолжительность взаимодействия, час	Выход продуктов, реакции, %		
					IV	V	VI
Акрилонитрил	1:1	—	78	2	16		
	1:3	—	78	2	33		
	1:3	бензол	25	2	21		
	1:3	бензол	78	2	37		
	1:3	ДМСО	25	2	27		
	1:3	ДМСО	78	2	45		
	1:3*	ДМСО	78	2	58		
	1:3	—	78	5	45		
Хлористый бензил	1:1	—	60	2		11	67
	1:1	—	60	5		20	69
	1:1	бензол	60	5		26	59
	1:2	—	60	5		30	63

* Количество катализатора увеличено в 3 раза.

Исследовано также алкилирование III хлористым бензилом в двух-фазной каталитической системе [2]. Найдено, что взаимодействие III с эквимольным количеством хлористого бензила в присутствии избытка 50% водного раствора едкого натра и 2 мол. % хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА) при 60° и 2-часовом нагревании приводит к продукту алкилирования-изомеризации—2-бензил-3,4-диметил-4,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксиду (V) с выходом 11%. Строение последнего также установлено на основании ИК, ПМР спектроскопии и масс-спектрометрии. ИК спектр V, ν , см^{-1} : 1380 (CH_3), 1150, 1300 (SO_2), 1660 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ПМР V, δ , м. д.: 7,2 с (C_6H_5), 3,6 с ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$), 1,7 с ($\text{C}=\text{CCH}_3$), 1,2 д ($-\text{CCH}_3$), 2,6—3,6 м ($-\text{CH}_2\text{CH}-$). Последние два резонансных поглощения указывают на изомеризацию двойной связи в исходном сульфоне в α -положение (в противном случае в спектре ПМР следовало ожидать два синглетных сигнала от метильных групп при двойной связи в области 1,7—1,8 м. д., а мультиплет, соответствующий протонам группы $-\text{CH}_2\text{CH}-$, вообще не должен был бы наблюдаться). В масс-спектре V максимальным по массовому числу является пик, соответствующий молекулярному весу этого соединения (M^+ 236). Дальнейший распад молекулярного иона, доказывающий приписанную ему структуру, происходит по следующей схеме:



Наряду с V имеет место образование дибензилового эфира (VI) с выходом 67% [3]. Изменением условий реакции удалось повысить выход V до 30% (табл.).

Экспериментальная часть

III получили по [4] (т. пл. 128—129°). Акрилонитрил сушили над CaCl_2 и непосредственно перед опытом перегоняли, ДМСО—под молекулярными ситами (4А) и перегоняли в вакууме над CaH_2 .

ИК спектры снимали на приборе ИКС-22, ПМР спектры—на «Varian T-60», внутренний стандарт—ТМС. Масс-спектры снимали на приборе МХ-1303 с прямым вводом образцов при 50 (IV) и 95° (V). ГЖХ

проводили на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50—60 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 200°, неподвижная фаза—апиэзон L 10% на хромосорбе W).

Алкилирование III акрилонитрилом. К смеси 0,1 моля III, 0,1—0,3 моля акрилонитрила, 0,1 г ингибитора полимеризации—неозона «Д», при перемешивании при 25—78° медленно прикапывали 2—6 мл тритона «Б» 2—5 час. (табл.) После удаления непрореагировавшего акрилонитрила перегонкой в вакууме выделили IV с т. кип. 71°/2 мм, n_D^{20} 1,4758. Найдено %: С 80,32; Н 9,27; N 10,87. Вычислено %: С 80,00; Н 9,63; N 10,37.

Алкилирование III хлористым бензилом. Смесь 0,1 моля III, 0,1—0,2 моля хлористого бензила, 0,37 г (2 мол. %) ХТЭБА, 30 мл 50% раствора NaOH (и 10 мл бензола) перемешивали при 60° 2—5 час. (табл.). Реакционную смесь экстрагировали хлороформом и после удаления растворителей и непрореагировавшего хлористого бензила перегонкой в вакууме выделили V с т. кип. 181°/2 мм, т. пл. 59—60° (из спирта). Найдено %: С 65,61; Н 6,93; S 13,11. Вычислено %: С 66,10; Н 6,77; S 13,55.

3,4-ԴԻՄԵԹԻԼ-2,5-ԴԻՀԻԴՐՈՏԻՈՅԵՆ-1,1-ԴԻՕՔՍԻԴԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼՈՎ ԵՎ ԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՈՎ

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ,
Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿԻԱՆ Ե Վ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Իրականացվել է 3,4-դիմեթիլ-2,5-դիհիդրոտիոֆեն-1,1-դիօքսիդի ալկիլումը ալկիլոնիտրիլով տրիտոն «Բ»-ը կատալիտիկ քանակությամբ առկայումս և բենզիլքլորիդով երկֆազ կատալիտիկ սխեմայով: Ցույց է տրված, որ առաջին դեպքում ստացվում են ալկիլման-պոկման, իսկ երկրորդ դեպքում՝ ալկիլման-իզոմերման արգասիքներ:

ALKYLATION OF 3,4-DIMETHYL-2,5-DIHYDROTHIOPHENE-1,1-DIOXIDE WITH ACRYLONITRILE AND BENZYL CHLORIDE

A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. ASSATRIAN, R. T. GRIGORIAN,
A. P. ENGOYAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

Alkylation of 3,4-dimethyl-2,5-dihydrothiophene-1,1-dioxide has been carried out with acrylonitrile in the presence of catalytic amounts of triton „B“, as well as with benzyl chloride in a two-phase catalytic system. It has been shown that the distillation of the reaction mixture resulted in the formation of alkylation-elimination products in the first case, while alkylation-isomerization products were formed in the second case.

Л И Т Е Р А Т У Р А

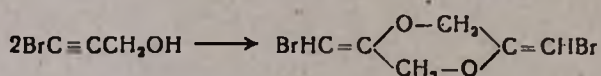
1. Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, А. П. Енгоян, С. М. Миракян, Р. Т. Григорян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 44 (1979).
2. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
3. G. L. Isele, A. Luttringhaus, Synthesis, 1971, 266.
4. H. Staudinger, Ber., 68, 455 (1935).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.841

РЕАКЦИЯ ДИМЕРИЗАЦИИ С ЦИКЛИЗАЦИЕЙ
 3-БРОМПРОПИН-2-ОЛА-1

Обнаружено каталитическое превращение некоторых производных ацетиленовых спиртов под действием щелочей с образованием циклических продуктов димеризации. 3-Бромпропин-2-ол-1 под действием гидрата окиси калия или натрия превращается в 2,5-бис(бромметилен)диоксан-1,4, относящийся к малодоступному классу диэкзометиленовых производных диоксана. Синтез проводят в массе или в растворе. Выход циклического продукта достигает 40%.



2,5-бис(Бромметилен)диоксан-1,4 представляет собой белые иглы с т. пл. 113°, при нагревании полимеризуется. Найдено %: С 26,73; Н 2,08; Br 59,65. $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 26,69; Н 2,23; Br 59,22. M^+ 270. ИКС, ν , см^{-1} : 1170, 1290 (СО), 1650 (С=С), 3100 (=СН), 640 (СВг); отсутствуют полосы поглощения, характерные для ацетиленовой группы и ОН. Подтверждением шестичленной структуры полученного соединения является наличие в спектре ЯМР химических сдвигов только для протонов CH_2 и $=\text{CHBr}$ групп в области 4,8 и 5,5 м. д., соответственно, а соотношение интенсивностей, рассчитанных из интегральной кривой, для этих протонов равно 2.

Предварительные результаты исследований позволяют распространить эту реакцию на другие галоидзамещенные ацетиленовые спирты.

А. А. МАТНИШЯН,
 С. Г. ГРИГОРЯН,
 А. А. МКРТЧЯН,
 М. К. МАРДОЯН,
 Р. О. МАТЕВОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 13 VII 1979

УДК 541 (64+127:547.538.141)

О ВЫЯВЛЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Электроннографически исследованы латексы полиметилметакрилата (ПММА) на приборе «ТЕСЛА» BS-540.

Совместным применением узкого лучка с целью получения электронограммы точечного характера установлено образование монокристалла ПММА (рис.).

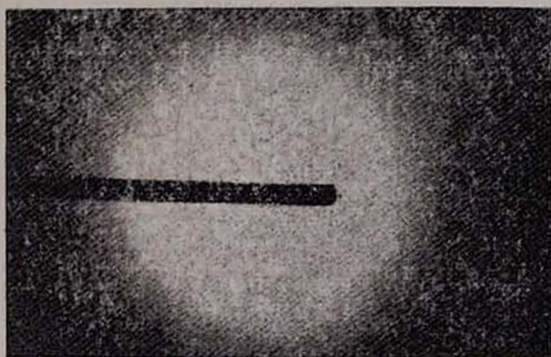


Рис. Электронограмма образца ПММА, полученного в присутствии эмульгатора ОС-20.

Эмульсионная полимеризация метилметакрилата проводилась в водных растворах эмульгаторов двух типов—неионогенного (полноксипропилированные гексадеканолы 20, 30 и 55) и анионоактивного (пентадецилсульфонат натрия). В качестве инициатора использована система персульфат калия—триэтаноламин, температура 30°.

Из литературных данных известно об образовании синдиотактического ПММА при применении катионоактивных эмульгаторов, содержащих четвертичный азот [1, 2].

Таким образом, впервые нами показано образование монокристалла ПММА, синтезированного эмульсионным методом.

А. С. АСЛАНЯН,
Н. М. БЕЙЛЕРЯН,
С. О. НАЛЧАДЖЯН,
В. Р. ИСРАЕЛЯН

Ереванский государственный университет
Армянский научно-исследовательский
институт строительства и архитектуры.

Поступило 6 VII 1979

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, ДАН СССР, 188, 381 (1966).
2. А. И. Юрженко, В. И. Вильшанский, И. Я. Вильшанская, И. Н. Кириченко, Н. Н. Заяц, Кинетика и механизм реакции полимеризации (Международный симпозиум по макромолекулярной химии), Будапешт, том 3, 1969, стр. 399.