

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР, М. Г. Инджикян и С. А. Сурманиян

О сравнительной прочности связей радикалов аллил
и бензил с азотом

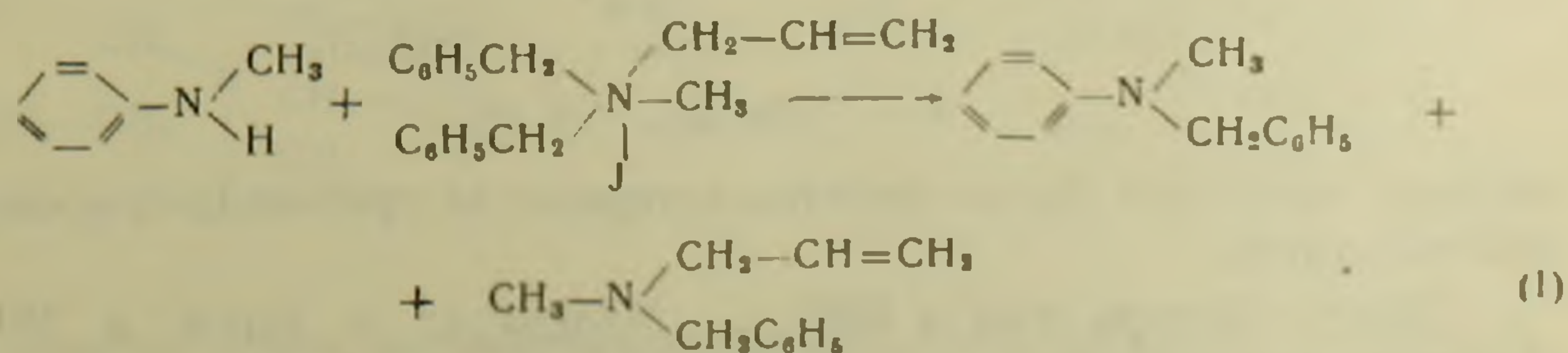
(Представлено 7.III.1958)

Ранее, на примере алкилирования метиланилина хлористым диметилаллилбензиламмонием, нами было показано, что бензильный радикал подвижнее аллильного (1). Этот результат находился в противоречии с литературными данными (2, 3), согласно которым аллильный радикал подвижнее бензильного.

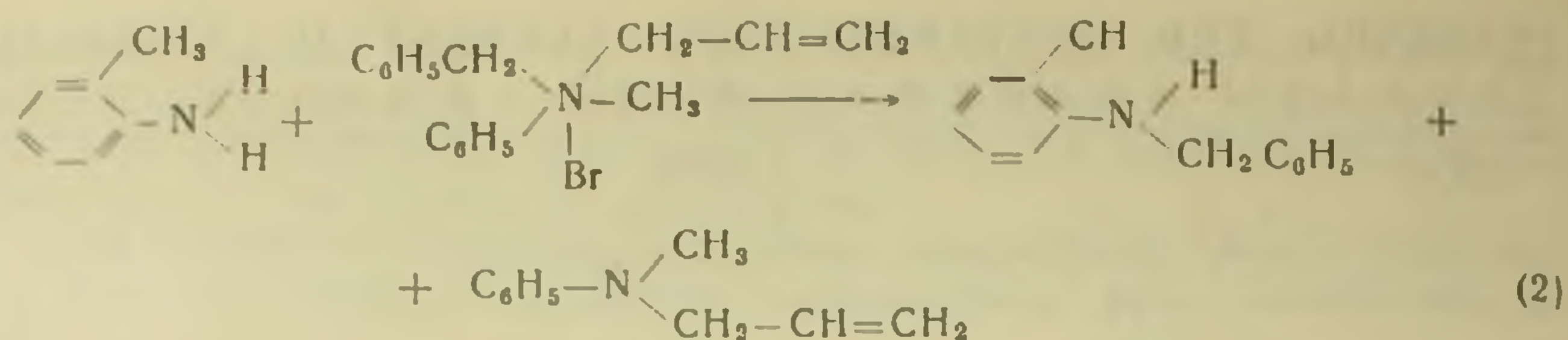
В поисках других примеров такого противоречия мы нашли в литературе сообщения Марквардта (4) и Исхизака (5) о том, что при термической диссоциации гидроокисей метилтрибензиламмония (4) и метилизоамилдибензиламмония (5) отщепляется не бензиловый спирт, как это следовало ожидать согласно Брауновскому ряду прочностей связей радикалов с азотом, а метиловый.

Не сомневаясь в правильности литературных данных, мы попытались найти объяснение этим противоречиям во взаимном влиянии остальных радикалов, связанных с азотом. С целью проверки этого предположения мы сочли необходимым методом алкилирования определить сравнительную подвижность радикалов аллил и бензил в галлоидметилатах дибензилаллиламина и фенилаллилбензиламина—тех самых третичных аминов, на примере которых этот же вопрос, но бромциановым методом, выяснил и Браун (2).

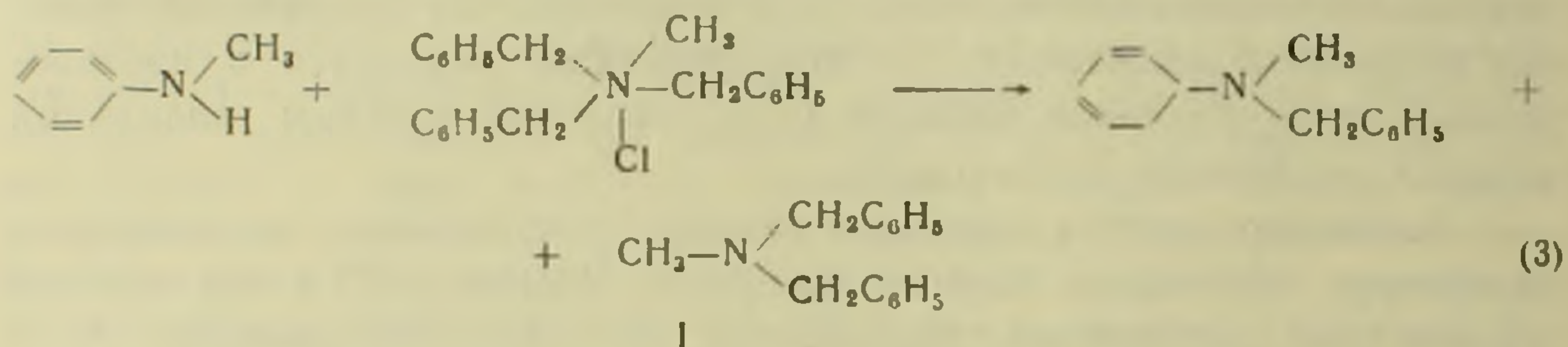
В результате алкилирования метиланилина подметилатом дибензилаллиламина был получен метилбензиланилин:



Алкилирование ортотолуидина бромметилатом фенилаллилбензиламина привело к N-бензилортотолуидину:

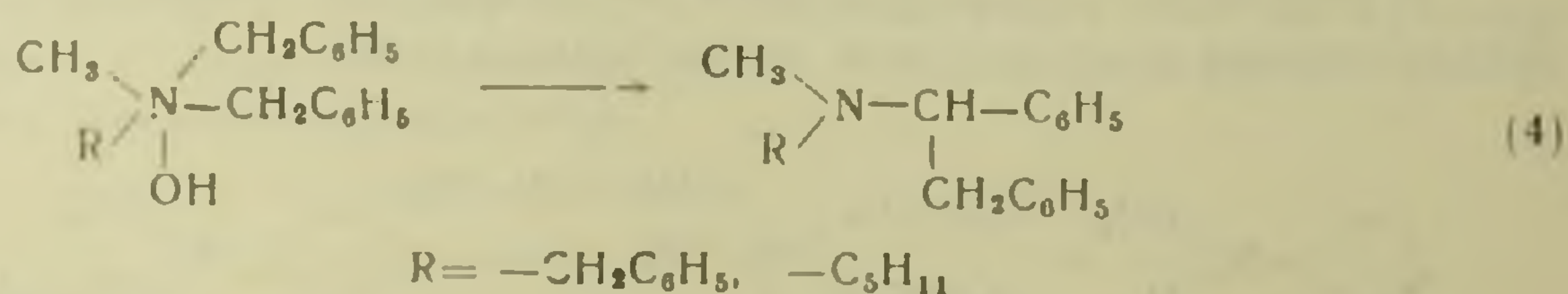


Таким образом, и в этих сочетаниях радикалов бензил оказался подвижнее аллила. Следовательно, причина расхождения наших результатов с результатами, полученными Брауном, кроется не во взаимном влиянии радикалов аммониевого комплекса. Далее, интересно было методом алкилирования проверить сравнительную подвижность радикалов в солянокислой соли (I) гидроокиси метилтрибензиламмония—того основания, при термическом расщеплении которого, согласно данным Марквардта, отщепляется метиловый спирт. Алкилированию подвергли метиланилин, в результате реакции был получен метилбензиланилин, т. е. радикал бензил оказался подвижнее метила:



Все эти данные, естественно, вызвали сомнения относительно справедливости утверждений Марквардта и Исхизака. Утверждения эти казались сомнительными и потому, что четвертичные аммониевые основания, содержащие более одного радикала типа бензил, обычно при нагревании претерпевают реакцию внутримолекулярного углерод-алкилирования, известную в литературе под названием Стивенсовской перегруппировки⁽⁶⁾.

Повторение опытов Марквардта и Исхизака показало, что действительно имеет место названная перегруппировка, и основными продуктами реакции являются соответствующие третичные амины с α , β -дифенилэтильным радикалом:

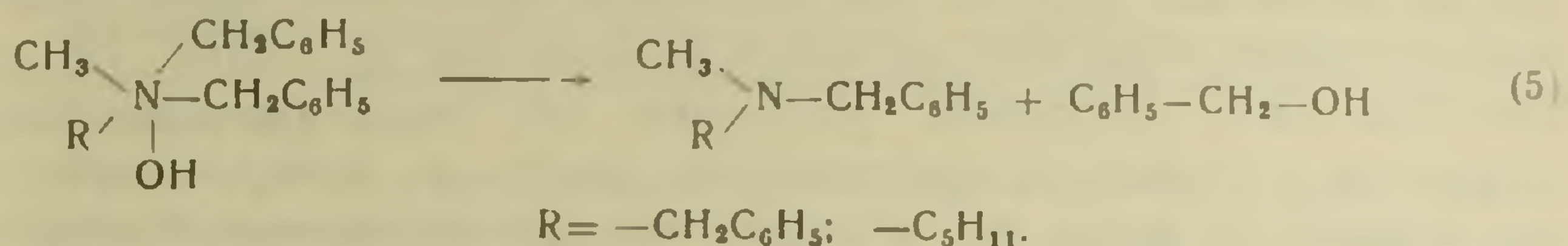


которые ошибочно были приняты авторами за трибензил- и изоамил-добензиламины.

Таким образом, уже в 1886 г. Марквардт и затем в 1914 г. Исхизака осуществили, но не заметили исключительно интересную реакцию перегруппировки четвертичных аммониевых оснований, которую впоследствии, в 1928 г., открыл Стивенс⁽⁸⁾.

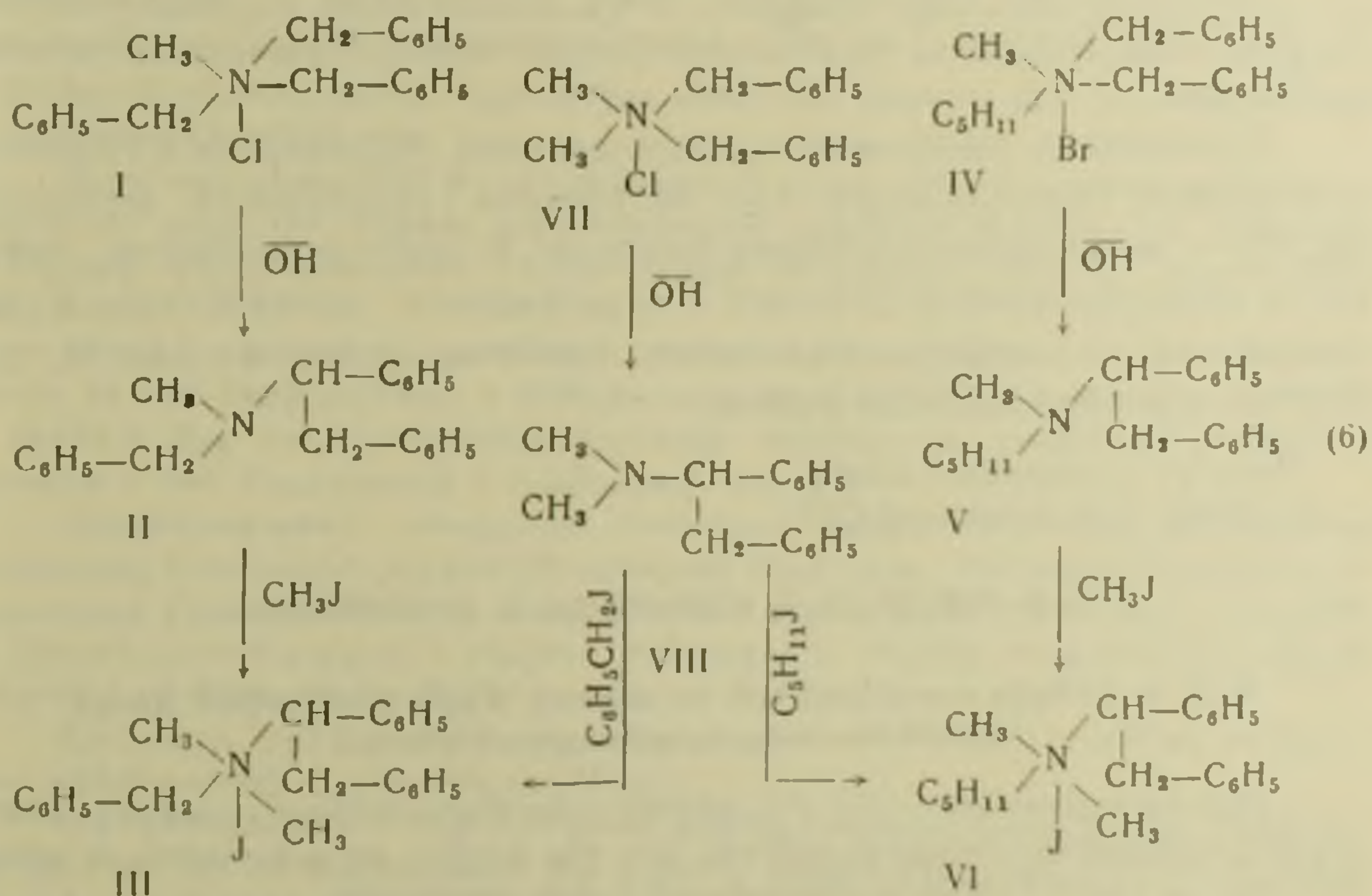
Не предполагая возможность другой какой-либо реакции, за исключением реакции с отщеплением метилового или бензилового спиртов, как Марквардт, так и Исхизака идентификацию полученных третичных аминов проводили только по определению процентного содержания азота. Не трудно заметить, что различие в процентном содержании азота в аминах II и V, образующихся в результате Стивенсовской перегруппировки, и в соответствующих аминах, могущих образоваться при отщеплении метилового спирта от четвертичного аммониевого основания, находятся в пределах ошибок определения.

Наряду с продуктами перегруппировки нами были получены метилдибензил- и метилизоамилбензиламин соответственно:

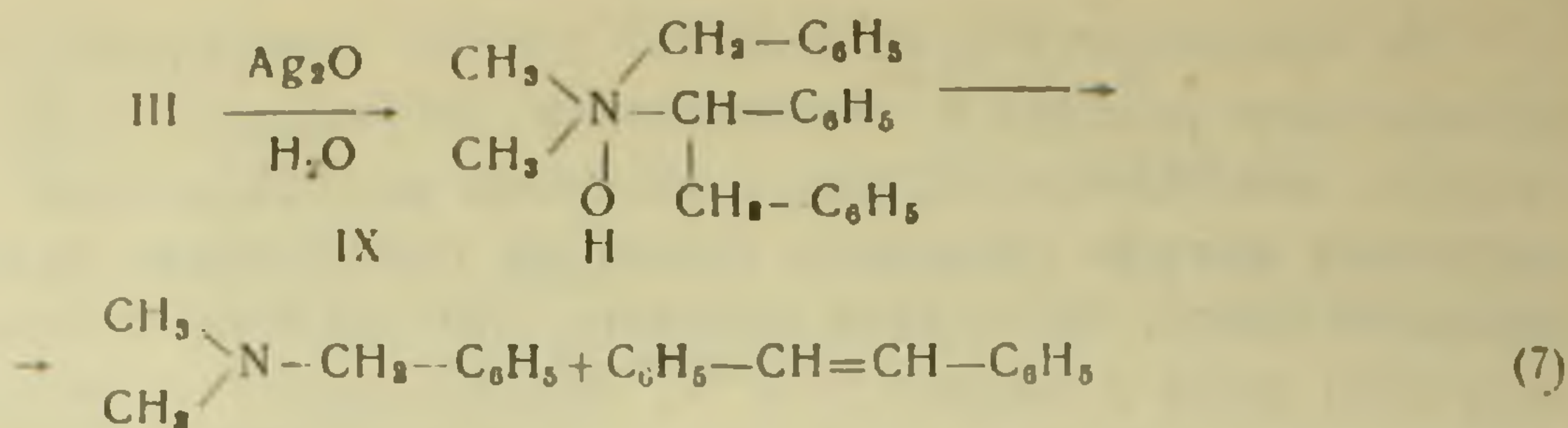


На побочное образование этих аминов указывается и в работах Марквардта и Исхизака.

Строение продуктов перегруппировки гидроокисей метилтрибензиламмония (II) и метилизоамилдибензиламмония (V) было доказано сравнением их иодметильных производных III и VI с продуктами взаимодействия диметил- α , β -дифенилэтиламина (VIII) с иодистым бензилом и иодистым изоамилом соответственно:



Помимо этого, иодиметильное производное продукта перегруппировки гидроокиси метилтрибензиламмония (III) было переведено в основание IX и последнее подвергнуто расщеплению. Были получены стильбен и диметилбензиламин:



Все вышеизложенное дает нам основание считать установленным, что бензильный радикал действительно подвижнее аллильного. В чем же кроется причина расхождений наших результатов с результатами, полученными Брауном? Не исключена возможность, что в опытах Брауна аллильный радикал, под действием бромистого циана, подвергается превращениям еще до своего отщепления от азота. На возможность такого допущения указывают как реакционность аллильного радикала по отношению к хлору и бром — веществам типа бромистого циана, так и почти полное отсутствие бромистого аллила в продуктах взаимодействия дибензилаллил- и фенилаллилбензиламинов с бромистым цианом. Сам Браун объясняет отсутствие бромистого аллила превращениями, протекающими уже после отщепления радикала аллил в виде бромистого аллила.

Выводы: На новых примерах азотоалкилирования подтверждена правильность ранее полученных нами данных относительно большей подвижности радикала бензил по сравнению с аллилом.

Показано, что противоречие этих результатов с результатами, полученными Брауном, не объясняется взаимным влиянием остальных радикалов.

Установлена ошибочность представлений Марквардта и Исхизака о реакциях, протекающих при нагревании гидроокисей метилтрибензил- и метилизоамилдибензил-аммония. В действительности, имеет место перегруппировка Стивенса с образованием метилбензил- и метилизоамил- α , β -дифенилэтиламинов, ошибочно принятых ими за трибензил- и изомилдибензил-аминов.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Մ. Շ. ԻՆՋԻԿՅԱՆ ԵՎ Ս. Ա. ՍՈՒՐՄԱՆՅԱՆ

Ալիլ և բենզիլի ռադիկալների ու ազոտի միջև քիմիական կապի համեմատական ամրության մասին

Նախորդ աշխատության մեջ ⁽¹⁾ դիմեթիլալիլրենդիլամոնիում քլորիդով մեթիլանիլինի ալիլադաման ռեակցիայի օրինակի վրա մեր կողմից ցույց է տրված, որ բենզիլ ռադիկալն իր շարժունությամբ դերադանցում է ալիլ ռադիկալին:

Այդ արդյունքը հակասում է գրականության մեջ եղած տվյալներին ^(2, 3), որոնց համաձայն ընդհանրապես ալիլ ռադիկալն ավելի շարժուն է, քան բենզիլը:

Այս հակասության պատճառները պարզելու նպատակով, գրականության մեջ նման օրինակներ որոնելիս, մենք գտանք Մարկվարդտի ⁽⁴⁾ և Իսխիզակայի ⁽⁵⁾ հաղորդումներն այն մասին, որ մեթիլտրիլրենդիլամոնիում և մեթիլիզոամիլդիլրենդիլամոնիում հիդրօքսիդների թերմիկ ճեղքման ժամանակ պոկվում է ոչ թե բենզիլալիլոհոլ, ինչպես կա-

բելի էր ստատու համաձայն ռադիկալների և ազոտի մեջ եղած բխական կապի համեմատական ամրության Բրաունյան շարքին, այլ մեթիլալկոհոլ:

Գրականության այդ տվյալների ճշտությանը չկասկածելով, մենք փորձեցինք գտնել հակասությունների պատճառն ազոտի հետ կապված մյուս ռադիկալների ազդեցության մեջ:

Այդ նպատակով մենք հարկ համարեցինք առաջին հերթին ակիլացման մեթոդով որոշել ալիլ և բենզիլ ռադիկալների շարժունությունը այն երրորդային ամինների հալոգեն մեթիլատների մեջ, որոնց օրինակի վրա, բայց բրոմիանի մեթոդով, այդ հարցը ուսումնասիրել էր և Բրաունը (2):

Ստացված արդյունքները համապատասխանեցին մեր նախկին տվյալներին, և բենզիլ ռադիկալը, այդ միացություններում նույնպես իր շարժունությամբ գերազանցեց ալիլին (1 և 2 սխեմաները): Հետևաբար մեր և Բրաունի ստացած արդյունքների մեջ եղած հակասություններն ամոնիում կոմպլեքսում եղած մյուս ռադիկալների ազդեցությամբ չեն պայմանավորված:

Հետաքրքիր էր ակիլացման մեթոդով ստուգել ռադիկալների համեմատական շարժունությունը նաև Մարկվարդտի ուսումնասիրած մեթիլտրիբենզիլամոնիում հիդրօքսիդի բլորջրածնական աղի մեջ:

Մեթիլանիլինն այդ աղով ակիլացնելով ստացանք մեթիլբենզիլանիլին (3 սխեմա): Այսինքն՝ բենզիլ ռադիկալը ալիլի շարժուն գտնվեց քան մեթիլը: Սա համապատասխանում է Բրաունյան շարքում բենզիլ և մեթիլ ռադիկալների գրաված տեղերին, և հակասում է Մարկվարդտի տվյալներին:

Ինականաբար մեզ մոտ կասկած առաջացավ դեպի Մարկվարդտի և Իսխիզակայի հաղորդումներին ճշտությունը: Կասկածի առաջացման պատճառներից մեկն էլ այն էր, որ բենզիլի տիպի մեկից ալիլի թվով ռադիկալ պարունակող չորս տեղակաված ամոնիում հիմքերը տաքացնելիս սովորաբար ենթարկվում են ներմուկեկոլյար ածխածին ակիլացման ռեակցիայի, որը գրականության մեջ հայտնի է Ստիվենսի վերախմբավորում անվան տակ (5):

Մարկվարդտի և Իսխիզակայի փորձերի կրկնումը ցույց տվեց, որ իրոք տեղի է ունենում վերահիշյալ վերախմբավորումը և ռեակցիայի հիմնական պրոդուկտներն են հստակ ստանում α , β -դիֆենիլ-էթիլ-ռադիկալ պարունակող համապատասխան երրորդային ամինները (4 սխեմա), որոնց հեղինակները սխալմամբ ընդունել էին տրիբենզիլամինի և իզոամիլդիբենզիլամինի տեղ:

Այսպիսով, ղեկն 1886 թ.—Մարկվարդտը և ասլա, 1914 թ.—Իսխիզական իրականացրել են, բայց չեն նկատել չորստեղակաված ամոնիում հիմքերի այն չափազանց հետաքրքիր վերախմբավորման ռեակցիան, որը հետադայում, 1928 թ. հայտնաբերեց Ստիվենսը:

Վերախմբավորման պրոդուկտների հետ մեկտեղ, ռեակցիոն խառնուրդում հայտնաբերվել են նաև մեթիլդիբենզիլ և մեթիլիզոամիլբենզիլ ամինները համապատասխանորեն (5 սխեմա): Այդ նույն ամինների կողմնակի առաջացումը, ռեակցիայի ընթացքում նկատված է նաև Մարկվարդտի և Իսխիզակայի խոզմից:

Վերախմբավորման ռեակցիայի հետևանքով ստացված ամինների կառուցվածքը ապացուցվել է համաձայն ընկած (6) սխեմայի: Բացի այդ, մեթիլտրիբենզիլամոնիում հիդրօքսիդի վերախմբավորումից ստացված ամինի յոգմեթիլատը վերածված է եղել հիմքի (ջրային արծաթօքսիդով) և վերջինս ենթարկվել է թերմիկ ճեղքման: Ստացվել են ստիլբեն և դիմեթիլբենզիլամին (7 սխեմա):

Այս բոլորը հիմք է ստալիս մեզ ապացուցված համարելու, որ բենզիլ ռադիկալը իրոք ալիլի շարժուն է քան ալիլ ռադիկալը:

Ինչ վերաբերվում է մեր և Բրաունի կողմից ստացված արդյունքների հակասությանը, ապա այն մենք բացատրում ենք Բրաունի կողմից այդ հարցի լուծման ժամանակ կիրառվող բրոմիանի մեթոդի սխալներով:

Հավանաբար ալիլ ռադիկալը բրոմիանի ազդեցության տակ խոր փոփոխություններ է կրում նախքան ազոտից պոկվելը: Հօգուտ այս ենթադրության են վկայում ինչպես ալիլ ռադիկալի՝ բլորի և բրոմի այսինքն բրոմիանի նման նյութերի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելու հակումը, այնպես էլ այն փաստը, որ Բրաունյան փորձերում ստացված պրոդուկտներում համաբոյա բոլորովին բացակայում է ալիլբրոմիդը: Ինքը Բրաունը

ևս, այդ բացատրում է բրոմիդի սպեկտրային կառուցվածքը փոփոխություններով, որոնք սակայն, նրա կարծիքով տեղի են ունենում ազոտի և ալիլ ազդիկալի միջև կասկած խզվելուց ու ալիլ-բրոմիդը առաջանալուց հետո:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян и А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, серия химических наук, т. X, 3, 213, (1957). ² И. Ф. Браун, Ber. 40, 3933 (1907). ³ С. К. Ингольд, Л. Хей, J. chem. Soc., 1933, 66. ⁴ А. Марквардт, Ber., 19, 1028 (1886). ⁵ Н. Исхизака, Ber., 47, 2456 (1914). ⁶ Т. С. Стивенс, J. Chem. Soc. 2107, 1930.