

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР, М. Г. Инджикян и  
 Г. Б. Багдасарян

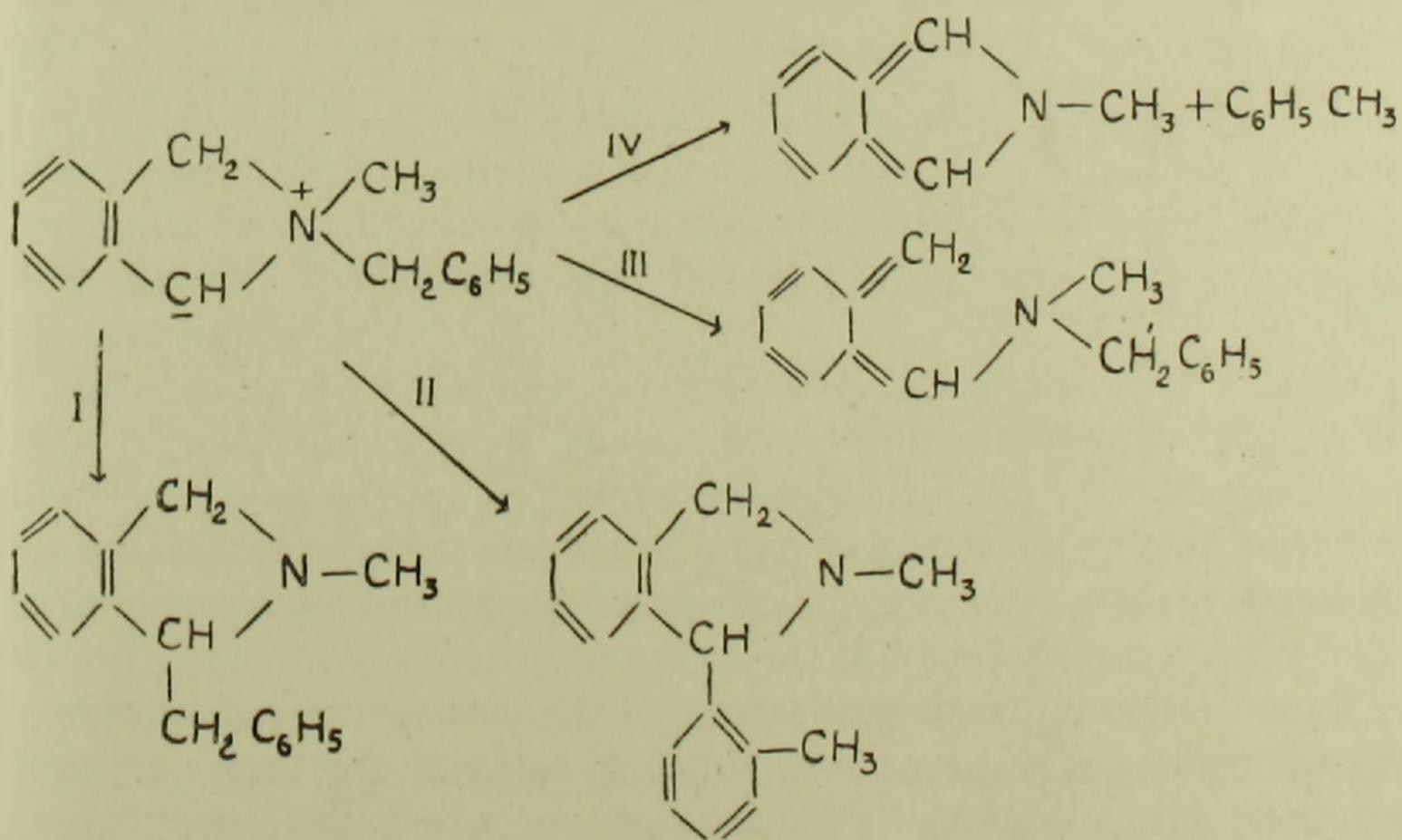
О новой реакции перегруппировки-расщепления четвертичных  
 аммониевых солей\*

(Представлено 8/XII 1961)

Как известно, четвертичные аммониевые соединения, содержащие группы типа бензил, аллил и ряд других, под действием протоноакцепторных реагентов подвергаются внутримолекулярным перегруппировкам, приводящим к образованию третичного амина с тем же числом углеродных атомов.

Перегруппировки эти происходят через промежуточное образование биполярного комплекса, названного Виттигом-илид (1). Известны три вида перегруппировок илида. В хронологическом порядке их открытия это перегруппировки — Стивенса (I) (2), Соммеле (II) (3) и Виттига (III) (4). Известен также очень интересный вид перегруппировки-расщепления илида (IV), открытый также Виттигом с сотрудниками (4).

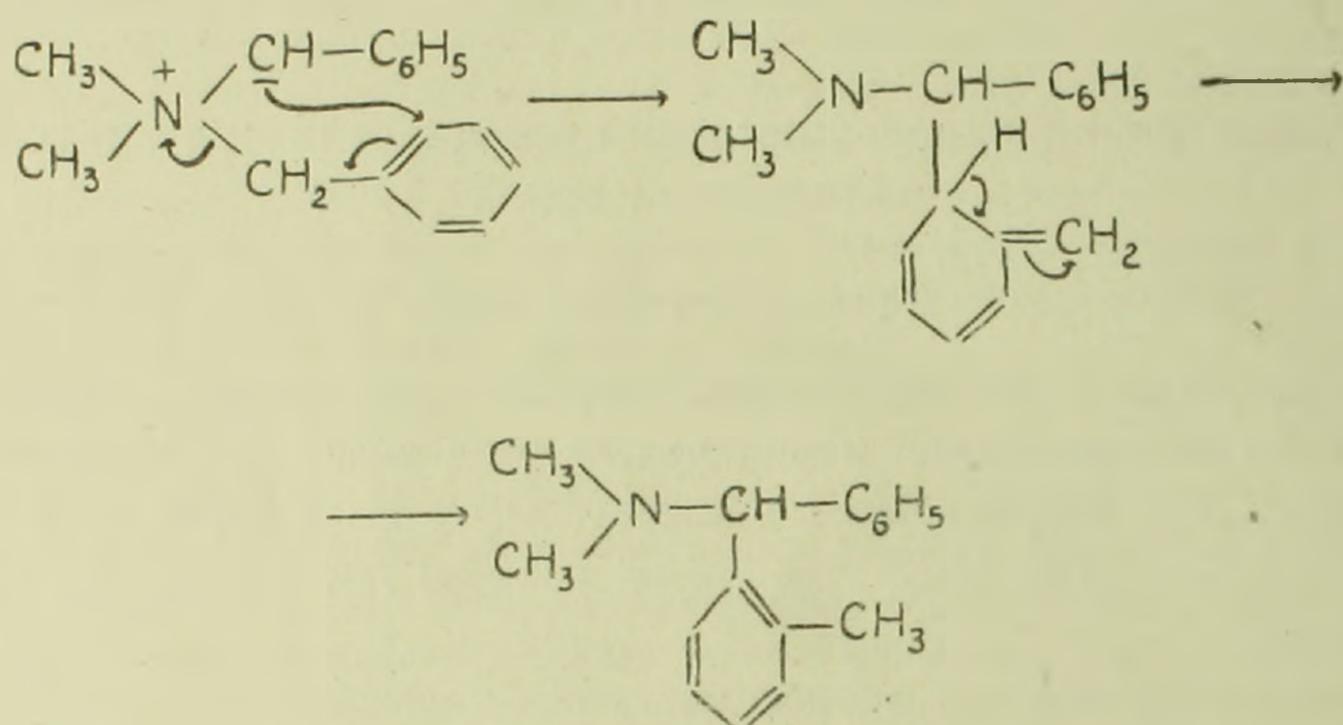
Для краткости схемы всех трех перегруппировок и перегруппировки-расщепления (IV) приводим на примере одного и того же илида:



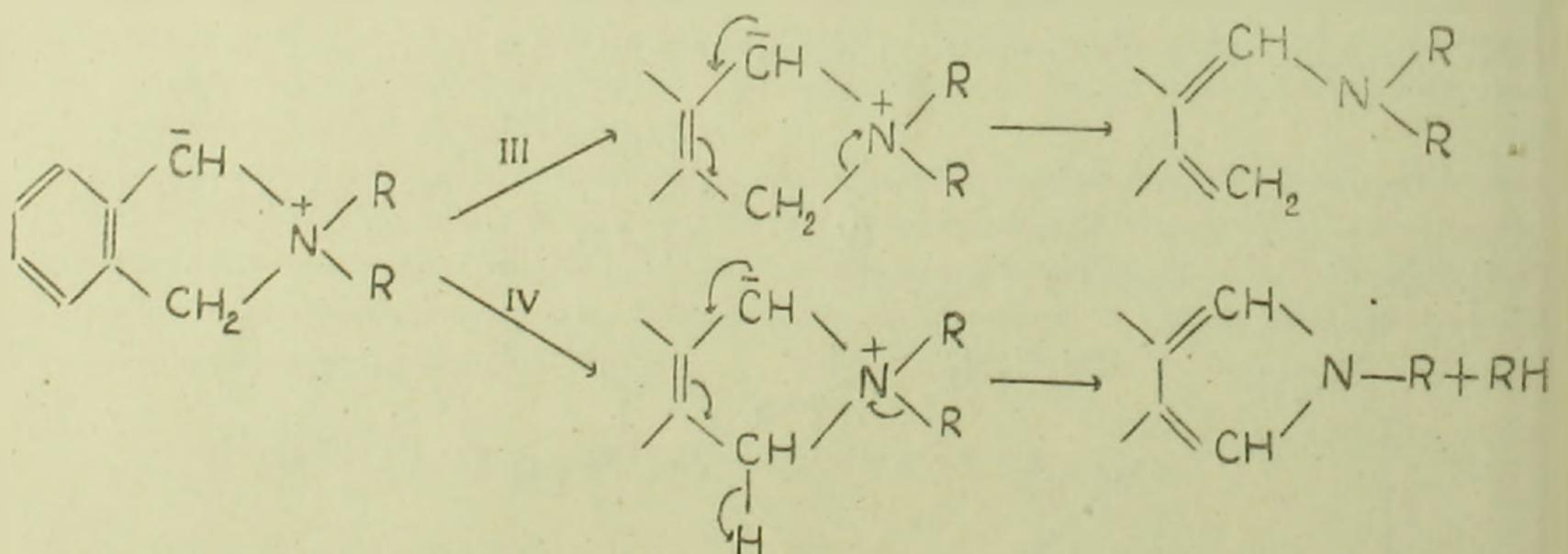
\* Доложено на юбилейной сессии АН Грузинской ССР 1 декабря 1961 г.

Согласно механизму, предложенному Стивенсом (5) и развитому Виттигом и Лайбом, (6) при реакции I  $\alpha$ -углеродный атом мигрирующей группы через трехчленный циклический механизм вступает во взаимодействие с неподеленной электронной парой анионного центра ильида, и вся группа перемещается к этому центру в виде катиона без потери силового поля аммониевого иона (7).

Для реакции II Кантором и Хаузером предложен «ароматический нуклеофильный механизм», заключающийся в перегруппировке ильида через пятичленный циклический механизм с последующей ароматизацией образовавшегося эксометиленамин (8).

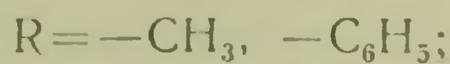
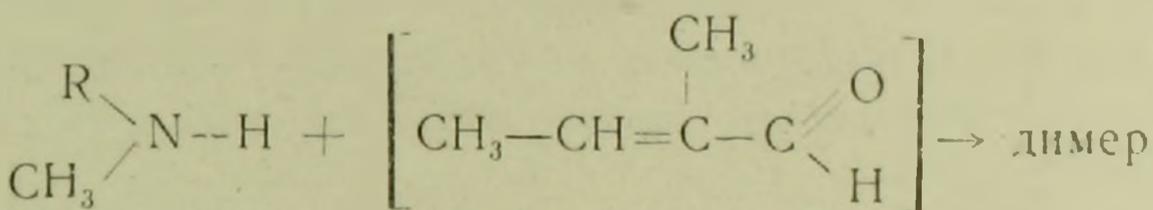
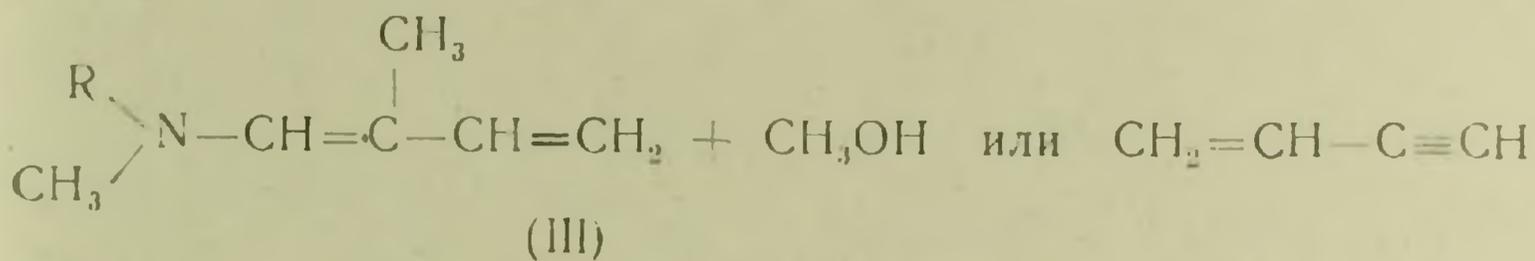
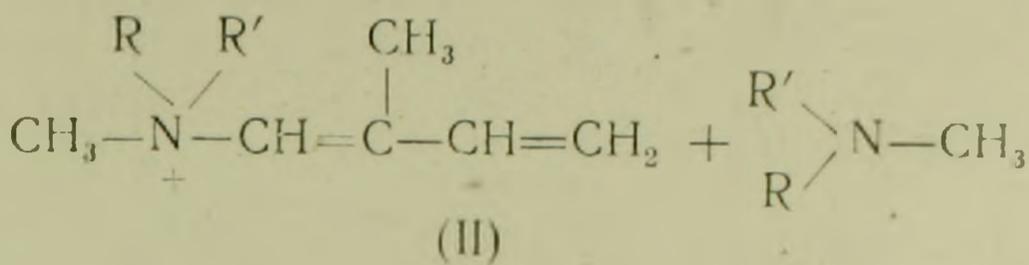
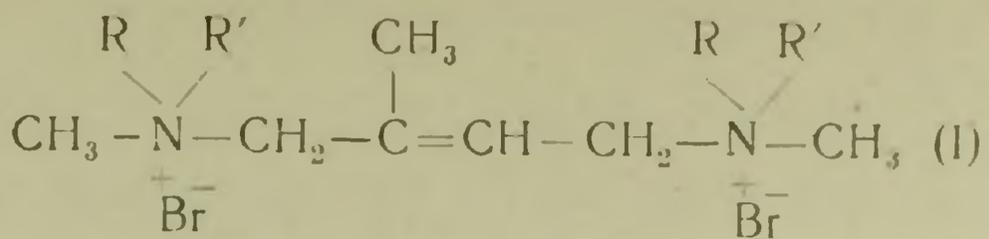


Для реакций III и IV Виттиг с сотрудниками предлагают два возможных механизма. Приводим тот, которому авторы сами отдают предпочтение:



В ходе работ по щелочному расщеплению дичетвертичных аммониевых солей нами установлен новый вид реакции перегруппировки-расщепления.

Ранее (9) нами было показано, что воднощелочное расщепление дичетвертичных аммониевых солей общей формулы I протекает ступенчато, по схеме:



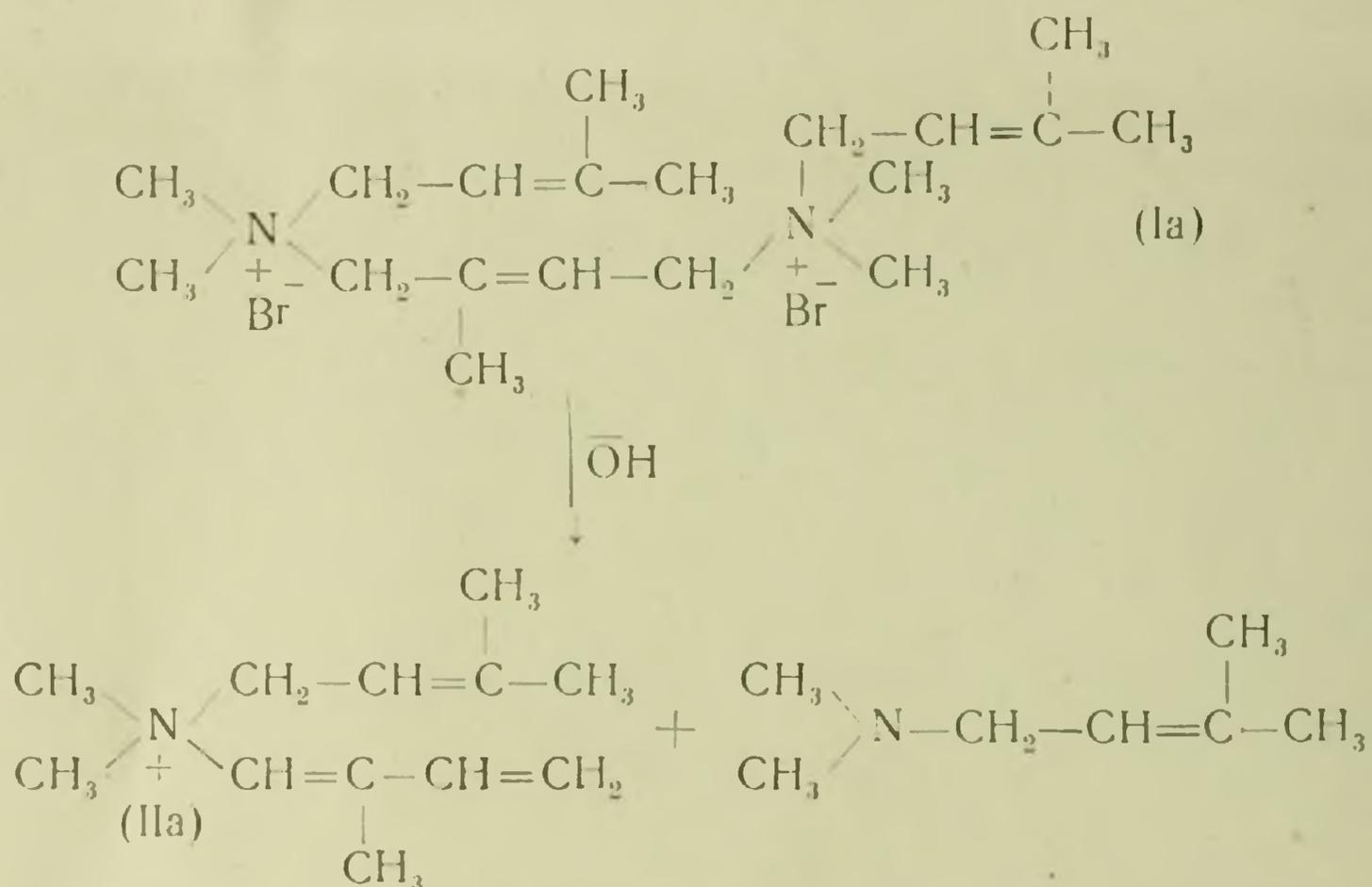
При R равном фенилу, диенамин (III) получается с высоким выходом. При R равном метилу, выход диенамина невысок, в основном получают продукты его дальнейшего превращения — диметиламин и карбонильное соединение, являющееся продуктом конденсации  $\alpha$ -метилкротонового альдегида.

Согласно этой схеме, при расщеплении дичетвертичной аммониевой соли 1a (R равное метилу, R' равное 3-метилбутен-2-илу) следовало ожидать образования эквимолекулярных количеств диметил-(3-метилбутен-2-ил)-амина, изопрена и 1-диметиламино-2-метилбутадиена-1,3 (III) наряду с продуктами его дальнейшего превращения, а именно — диметиламином и продуктом конденсации  $\alpha$ -метилкротонового альдегида.

Воднощелочное расщепление соли 1a произошло очень легко при температуре кипящей водяной бани и привело к образованию диметил-(3-метилбутен-2-ил)-амина, диметиламина и карбонильного соединения  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . В продуктах реакции нам не удалось обнаружить ни следов изопрена, ни диенамина. Согласно данным спектрального анализа, соедине-

ние  $C_{10}H_{16}O$  имеет незамещенные винильные группы, не сопряженные с карбонильной группой.

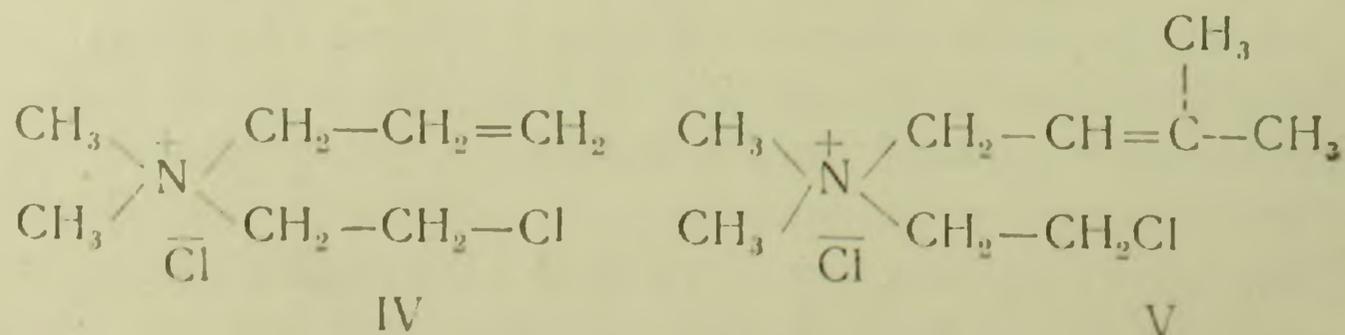
Образование диметил-(3-метилбутен-2-ил)-амина указывало на то, что первая стадия расщепления соли Ia протекает согласно вышеприведенной схеме:



Отсутствие изопрена и наличие диметиламина в продуктах реакции наводило на мысль об образовании карбонильного соединения за счет обеих непредельных групп промежуточно образующегося моноаммониевого комплекса IIa.

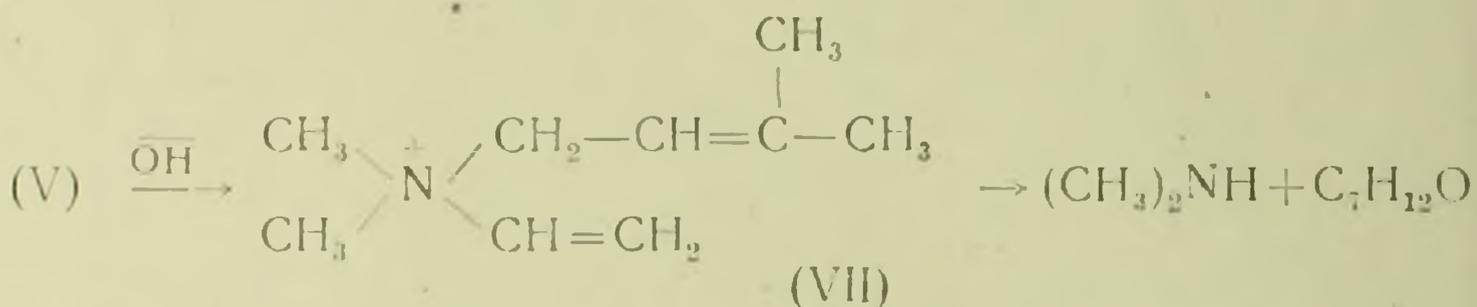
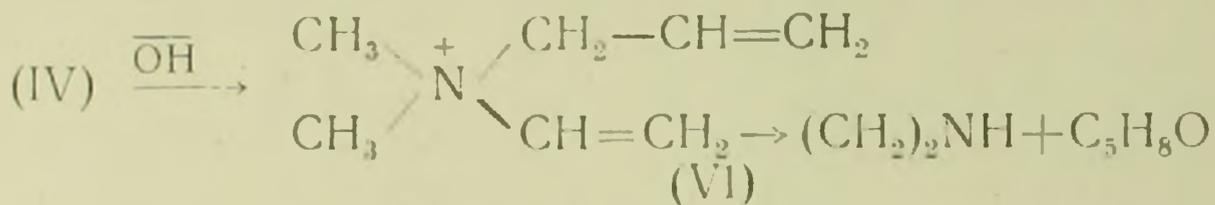
В случае справедливости данного предположения при расщеплении дичетвертичных аммониевых солей с одинаковым общим радикалом, но с различными аллильного типа группами следовало ожидать образования различных карбонильных соединений, в которых количество углеродных атомов должно было равняться сумме углеродных атомов общего радикала соли и группы R. И действительно, в результате расщепления соли Ib (R равное аллил) было получено карбонильное соединение  $C_8H_{12}O$ .

Можно было предположить, что наблюдаемая реакция имеет общий характер и присуща вообще винилаллиловым аммониевым солям; поэтому мы перешли к изучению реакции винилаллиламмониевых солей с водной щелочью. С этой целью взаимодействием диметилаллиламина и диметил-(3-метилбутен-2-ил)-амина с 1,2-дихлорэтаном были получены соответствующие аммониевые соли IV и V, содержащие  $\beta$ -хлорэтильную группу. Ранее одним из нас совместно с А. А. Григорян было показано,



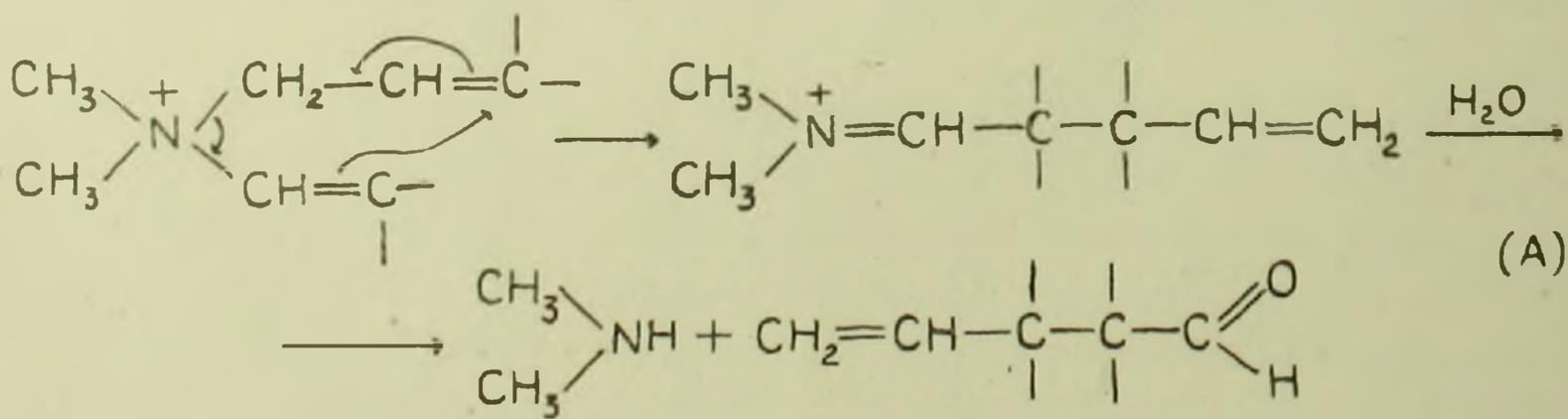
Исходная соль	Образующийся альдегид	Выход в %	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	%C		%H		Т. пл. семи-карбазона
					найд.	вычис.	найд.	вычис.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \quad \quad \quad   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Br}^- \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{Br}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	76	0,8803	1,4643	78,70	78,94	10,51	10,25	131°
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Br}^- \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{Br}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	52	0,9100	1,4800	77,60	76,40	10,03	9,68	187°
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \quad \quad \quad   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Cl}^- \quad \quad \quad \text{Cl}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	58	0,8950	1,4725	77,10	78,11	9,6	10,14	94
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Br}^- \quad \quad \quad \text{Br}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	50	0,8836	1,4633	75,53	76,36	9,05	9,09	190°
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\    \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$	59	0,8846	1,4829	80,83	80	9,42	9,33	128°
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	82	0,8400	1,4230	74,50	75	11,6	10,7	154°

что, вопреки литературным данным <sup>(10)</sup>, триалкил-β-хлорэтиламмониевые соли при взаимодействии со щелочью сначала подвергаются дегидрохлорированию с образованием виниламмониевого соединения и затем только расщеплению <sup>(11)</sup>. Таким образом, в результате взаимодействия солей IV и V с двойным молярным количеством водной щелочи можно было ожидать реакции их дегидрохлорирования в аллиламмониевые катионы VI и VII и далее их перегруппировки — расщепления на диметиламин и карбонильное соединение C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O в первом случае



и C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O во втором. Действительность вполне оправдала наши ожидания. Правда, в первом случае ожидаемый альдегид был получен с небольшим выходом, в основном был получен продукт его кротоновой конденсации C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. По данным спектрального анализа, в соединении C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O имеются незамещенные винильные группы и двойная связь, сопряженная с карбонильной группой. В соединении C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, полученном из соли V, согласно данным спектрального анализа, имеется незамещенная винильная группа, не сопряженная с карбонильной.

На основании полученных данных можно было предположить, что имеем дело с чисто внутримолекулярной реакцией перегруппировки винилаллиловых аммониевых солей, протекающей аналогично механизму реакции Клайзеновской перегруппировки винилаллиловых эфиров. Образовавшееся при этом иммониевое соединение далее гидролизуется на вторичный амин и карбонильное соединение:



Однако такое чисто внутримолекулярное протекание реакции в аммониевом ионе нам кажется мало вероятным. Тем более, что наблюдаемая нами реакция, в отличие от Клайзеновской перегруппировки, сама по себе только под действием нагревания не имеет места, а в присутствии водной щелочи в некоторых случаях легко протекает уже при комнатной температуре. Поэтому мы считаем более вероятной следующую схему:



Չացած իմոնիումային միացութեան հիդրոլիզը հանդեպնում է կարբոնիլային միացութեան համաձայն A սխեմայի:

Սակայն ամոնիում իոնի այդպիսի գուտ ներմուծելույն վերախմբավորումը մեղիվում է ոչ այնքան հավանական, մանավանդ որ ի տարբերութեան կլայդենյան վերախմբավորման, մեր կողմից հայտնաբերված վերախմբավորումը սոսկ ջերմութեան ազդեցութեան տակ տեղի չի ունենում, իսկ ջրահիմնային միջավայրում որոշ դեպքերում ընթանում է նույնիսկ սենյակի ջերմաստիճանում: Այդ պատճառով մենք ավելի հավանական ենք համարում B սխեման:

Այսպիսով, կարող ենք ասել որ, այս նոր սեակցիան նույնպես ընթանում է երկրեւեռ կոմպլեքսի առաջացմամբ, սակայն այդ կոմպլեքսի անիոնային կենտրոնը թե՛ իր առաջացմամբ և թե՛ իր դիրքով տարբերվում է իլիդի անիոնային կենտրոնից: Վերջինում անիոնայի կենտրոնը գտնվում է  $\alpha$ -ածխածին ատոմի մոտ և ստացվում է ի հաշիվ  $\alpha$  դիրքից պրոտոն պոկելու, այնինչ մեր դեպքում անիոնային կենտրոնը գտնվում է  $\gamma$ -ածխածին ատոմի մոտ և առաջանում է ի հաշիվ ածխածնային ատոմին նուկլեոֆիլ սեպտի միացման:

#### ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- <sup>1</sup> G. Wittig, G. Felletchin, Ann., 555, 133 (1943). <sup>2</sup> T. C. Stevens, E. M. Groyton, A. B. Gordon, M. M. Nicol, Soc., 1928, 3193. <sup>3</sup> M. Commele, Compt. rend., 205, 56 (1937). <sup>4</sup> G. Wittig, G. Tenhaiff, B. Shox, G. Konich, Ann. 572, 1 (1951). <sup>5</sup> И. Ц. Дюн, Т. С. Стивенс, Soc., 1932, 1926. <sup>6</sup> G. Wittig, G. Лайб, Ann., 580, 57 (1953). <sup>7</sup> И. Г. Бревстер, М. В. Клайп, J. Ann. chem. Soc., 74, 5179 (1952). <sup>8</sup> С. В. Кантор, К. Р. Хаузер, J. Am. chem. Soc., 73, 4122 (1951). <sup>9</sup> А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян. ДАН СССР, том 133, № 6, 1334 (1960). <sup>10</sup> К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, стр. 349, Изд. иностр. литературы, Москва 1959 г. <sup>11</sup> А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, А. Н. Григорян, ЖОХ, 27, 1827 (1957).