

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

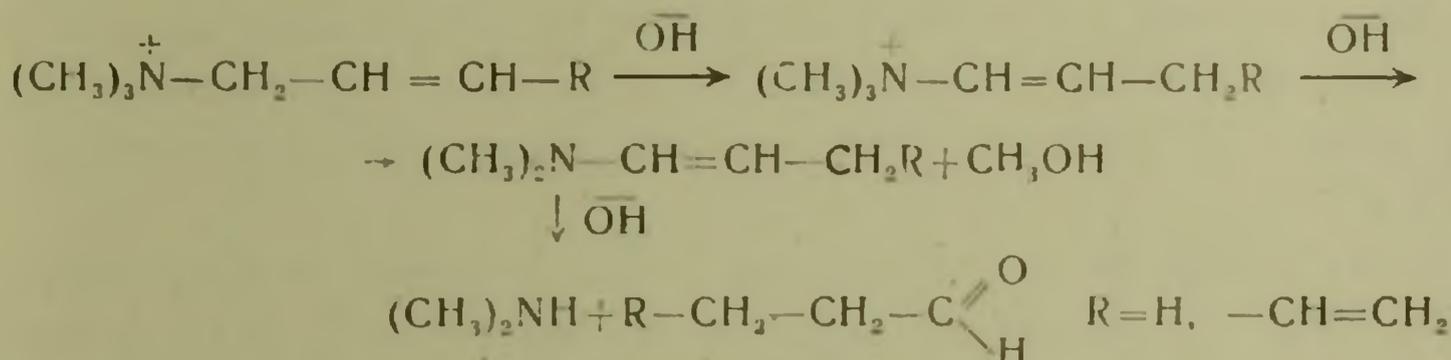
А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР, М. Г. Инджикян и Л. Р. Туманян.

Перегруппировка-расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих две аллильного типа группы

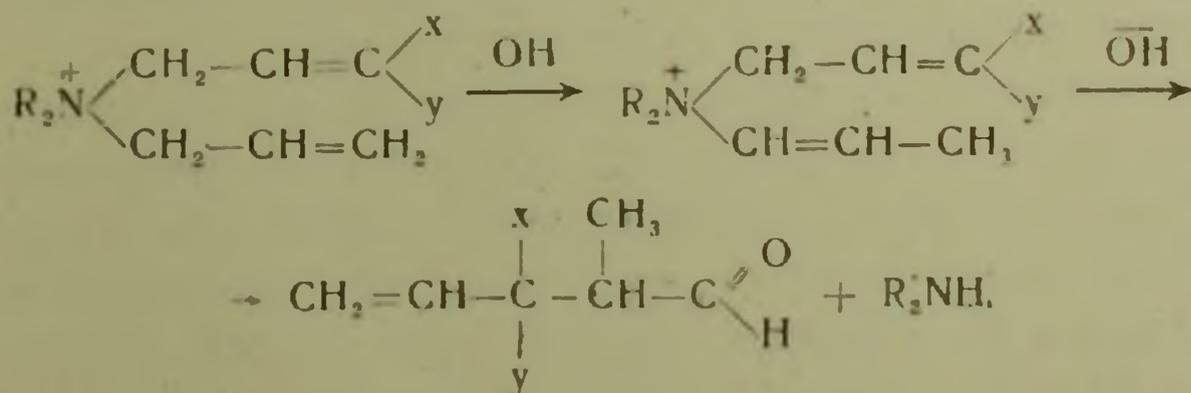
(Представлено 13/VII 1962)

Расщеплением гидроокиси триметилаллиламмония Лукеш (1) наряду с другими продуктами реакции получил диметиламин, пропионоый альдегид и продукт кротоновой конденсации последнего, расщеплением гидроокиси триметил-2,4-пентадиениламмония—диметиламин и продукт кротоновой конденсации пентен-4-оля (2).

Образование диметиламина и альдегида автор объяснил изомеризацией аллильной группы в пропенильную с последующим отщеплением метилового спирта и гидролизом образовавшегося енамина по схеме:



Рассмотрение этих данных и результатов наших исследований по реакции перегруппировки-расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих аллильную и винильную группы (3), навело нас на мысль о том, что в случае справедливости представлений Лукеша при щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих две аллильного типа группы, должна иметь место реакция перегруппировки-расщепления с образованием карбонильного соединения за счет обеих аллильного типа групп по схеме:



	R = -CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅
x = y = H	I	IV	VII.
x = y = CH ₃	II	V	
x = H; y = CH ₃	III	VI	

И действительно, воднощелочное расщепление бромистого диметилдиаллиламмония (I), бромистого диметилаллил- γ , γ -диметилаллиламмония (II) и хлористого диметилаллилкротиламмония (III) привело к образованию альдегидов $C_6H_{10}O$, $C_8H_{14}O$ и $C_7H_{12}O$ соответственно.

Выход альдегида в первом случае составляет 49,4%, в двух последних не превышает 26%, так как имеет место параллельно протекающая реакция Гофмановского расщепления с образованием диена-изопрена и бутадиена соответственно.

Можно было ожидать, что подавление скорости конкурирующей реакции Гофмановского расщепления приведет к повышению выхода альдегида. С этой целью взамен солей II и III были взяты их диэтильные аналоги (⁴) V и VI. Ожидания вполне оправдались, выход альдегида поднялся до 57,5 и 50% соответственно; и значительно снизился выход диена. Наибольший выход альдегида (84,5%) был получен при щелочном расщеплении диэтильного аналога соли I, а именно бромистого диэтилдиаллиламмония (IV).

Ранее нами было показано, что в реакции алкилирования ароматических аминов четвертичными солями аммония бензильный радикал подвижнее аллильного (⁵). Этот результат находился в противоречии с исследованием Ингольда (⁶), согласно которому аллильный радикал подвижнее бензильного.

Ингольд, 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 искаяться“.

Полученные нами результаты по щелочному расщеплению аммониевых солей, содержащих две аллильные группы, давали основание предполагать, что Ингольд при расщеплении гидроокиси дибензилдиаллиламмония имел дело с реакцией перегруппировки-расщепления с образованием дибензиламина и 2-метилпентен-4-аля.

Для проверки нами была получена гидроокись дибензилдиаллиламмония и подвергнута расщеплению. В продуктах реакции наряду с дибензиламином оказался и 2-метилпентен-4-аль с выходом 30% теоретического. Одновременно были получены продукты отщепления бензильной группы от исходной аммониевой гидроокиси: диаллилбензиламин, бензиловый спирт и дибензиловый эфир. В продуктах реакции нам не удалось обнаружить и следов акролеина.

Реакция перегруппировки-расщепления винилаллиламмониевых солей под действием щелочи очень легко и быстро протекает уже при комнатной температуре (³), превращение же аммониевых солей, содержащих две аллильные группы, протекает лишь при температуре выше 100°, это может быть объяснено лишь значительно более трудным протеканием первой стадии реакции: изомеризации аллильной группы в пропенильную.

Нам не удалось подвергнуть реакции перегруппировки-расщеп-

Результаты взаимодействия четвертичных аммониевых солей с водной щелочью

Исходное соединение	% ионного галоида в исходной соли		Продукты расщепления				% N в 2,4-динитрофенилгидразоне	
	найдено	вычислено	амины (выход в %)	безазотистые продукты (выход в %)	т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона	найдено	вычислено	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Br}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	38,65	38,83	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (90)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (49,4)	98°	20,34	20,22	
II $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Br}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases}$	34,03	33,93	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (26,8) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (51,2)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (25,6) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (50,5)	113—114°	18,51	18,36	
III $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{cases}$	19,78	20,22	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (30) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (51,6)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (26,4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (53,5)	98°	19,4	19,17	
IV $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{Br}^- \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	33,67	34,19	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (80)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (84,5)	98°			

1	2	3	4	5	6	7	8	9
V	$\begin{array}{l} \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	30,59	30,53	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (56) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (29,7)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (57,5)$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (29,5)$	113—114°		
VI	$\begin{array}{l} \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{N}^+ \\ \text{Br}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	32,45	32,26	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$ (50) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (17,5)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad (50)$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (14,8)$	98°		
VII	$\begin{array}{l} \text{(C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{)}_2\text{N}^+ \\ \text{OH}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2^* \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	22,61	22,34	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (46,7) $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (36,8)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad (30,6)$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH} \quad (10,2)$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \quad (15,6)$	98°	76° **	75° ***

* Предварительно соль переводилась в гидроксид. ** т. пл. фенилуретана. *** т. пл. пикрата.

ления хлористый диметилдикротиламмоний, диметилди-(γ , γ -диметил-аллил)-аммоний, а также их диэтильные аналоги. Единственными безазотистыми продуктами взаимодействия указанных солей со щелочью оказались соответствующие диены.

Результаты взаимодействия четвертичных аммониевых солей со щелочью приведены в таблице.

Строение альдегидов установлено данными их инфракрасных спектров, снятых в лаборатории спектрального анализа А. Мушегяном.

Институт органической химии Академии наук
Армянской ССР

Ա. Յ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՋԻԿՅԱՆ ԵՎ Լ. Ռ. ՅՈՒՄԱՆՅԱՆ

Այլի տիպի երկու խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիակային աղերի վերախմբավորում-ճեղգումը

Քննարկելով մի կողմից Լուկեշի ենթադրությունն այն մասին, որ դիմեթիլալիլ ամոնիում հիդրոքսիդի ճեղգման ժամանակ տեղի է ունենում այլի խմբի մասնակի իզոմերում պրոպենիլ խմբի, իսկ մյուս կողմից այլի-վինիլ խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիակային աղերի վերախմբավորման-ճեղգման սեպտիայի մեր կողմից կատարվող ուսումնասիրությունների արդյունքները, եկանք այն եզրակացություն, որ Լուկեշի ենթադրության ճիշտ լինելու դեպքում պետք է սպասել, որ երկու այլի տիպի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիակային աղերի ճեղգումը կընթանա ըստ վերը բերված սխեմայի (A): Այսինքն այդ աղերը նույնպես կենթարկվեն վերախմբավորման-ճեղգման, ընդ որում, այս դեպքում սեպտիայի հետևանքով առաջացած կարբոնիլային միացությունը պետք է գոյանա երկու այլի խմբերի հաշվին:

Եվ իրոք I, II և III աղերի ճեղգումը բերեց սպասվելիք այդ հիզներին: II և III աղերի ճեղգման ժամանակ ստացվում է նաև համապատասխան դիենային միացությունը, որի ելքը ընկնում է և համապատասխան այդ հիզի ելքը բարձրանում է, երբ մեթիլ խումբը այդ աղերում փոխարինում ենք էթիլով (V, VI):

Երկու այլի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիակային աղերի ճեղգման նման արդյունքները հիմք տվեցին կասկածելու դիրենզիդիլալիլամոնիում հիդրոքսիդի ճեղգումից դիրենզիլամինի և ալրոլեինի առաջացման Ինգոլդի կողմից ստացված տվյալների իսկություն վրա և ենթադրելու, որ որպես կարբոնիլային միացություն պետք է ստացվի 2-մեթիլպենտեն-4-ալ որը և ապացուցեցինք փորձնականորեն: Ռեակցիայի արդյունքում ալրոլեինի հետք անգամ չենք հայտնաբերել:

Ի տարբերություն այլի-վինիլային խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիակային աղերի վերախմբավորման ճեղգման, երկու այլի տիպի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիակային աղերի ճեղգման պրոցեսը ընթանում է ավելի բարձր ջերմաստիճանում (100° -ից բարձր), որը կարելի է բացատրել սեպտիայի առաջին աստիճանի՝ այլի խմբի պրոպենիլ խմբին իզոմերվելու բավական զժվար ընթացքով:

Մեզ չհաջողվեց վերախմբավորման-ճեղգման ենթարկել V, VI և IX աղերն ու նրանց դիէթիլային անալոգները: Այս դեպքերում, որպես ճեղգման արդյունք ստացվում են միայն համապատասխան դիենը և երրորդային ամինը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Лукеш и Троянек, Collect., 14, 688 (1949). ² Лукеш и Плимл, Collect., 21, 625 (1953). ³ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 34, 75 (1962). ⁴ А. Т. Бабаян, А. А. Григорян и Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 29, 386 (1959). ⁵ М. Г. Инджикян, С. Сурманян и А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР (серия хим. наук) 10, 213 (1957). ⁶ Ингольд и Хев J. Chem. Soc. 1933, 66.