

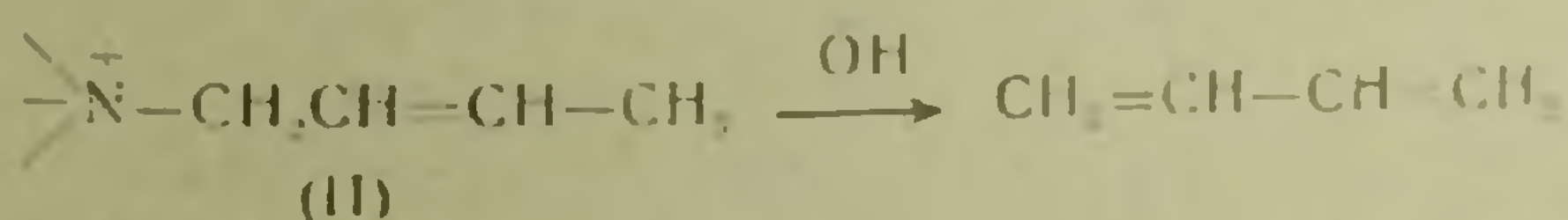
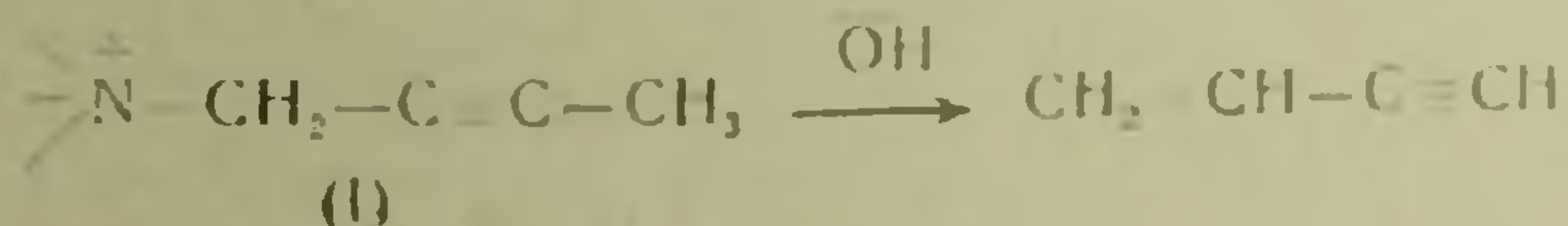
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР, К. Ц. Такмазян
 и Э. С. Ананян

Воднощелочное расщепление 1,5-диаммониевых солей,
 содержащих кратную связь в 2,3-положении
 общей группы

(Представлено 30/XI 1963)

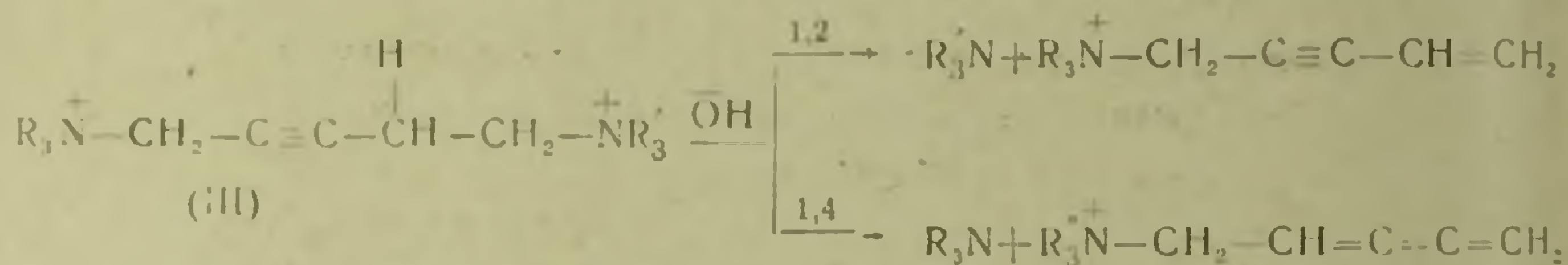
Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с другими алкильными группами также и этильную, под действием водной щелочи подвергаются 1,2-отщеплению преимущественно за счет этильной группы. Картина меняется при наличии β, γ-непредельной группы, имеющей водород в δ-положении к азоту. Так, например, реакция расщепления солей общей формулы I и II протекает за счет непредельной группы и приводит к 1,4-отщеплению с образованием соединения с сопряженными кратными связями (¹):



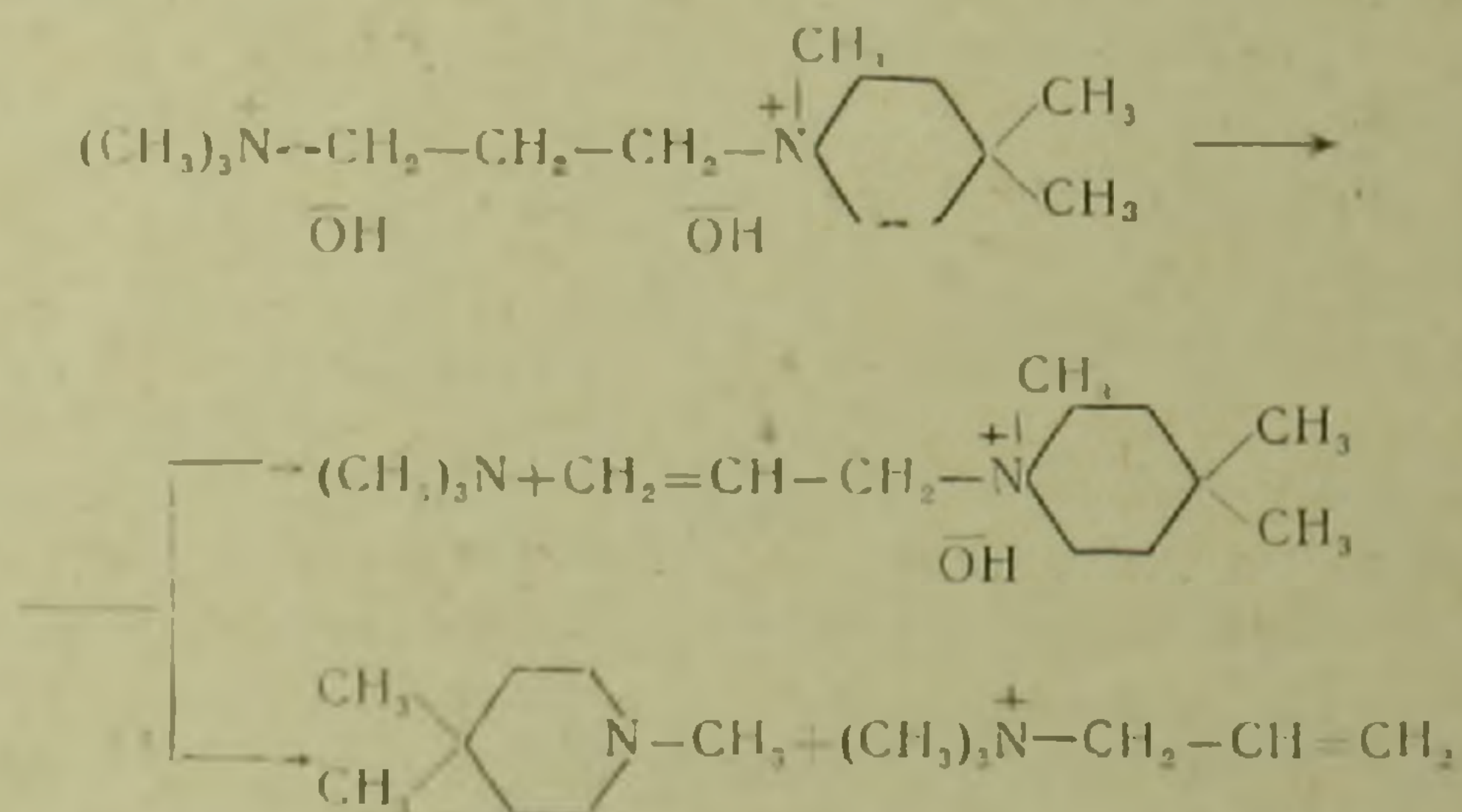
Предпочтительное 1,4-отщепление перед 1,2- в этих солях согласуется с представлением о том, что в реакции отщепления непредельного соединения из аммониевой соли решающим фактором является склонность к протонизации соответствующего водородного атома. В названных солях в этильной группе протонизации β-Н способствует лишь отрицательный индукционный эффект положительного заряда аммониевого азота, в то время как в β, γ-непредельной группе протонизация δ-Н облегчается как названным эффектом, передаваемым через кратную связь (винилология или этинилогия соответственно), так и отрицательным индукционным эффектом винильной или соответственно этинильной группы.

Нас интересовал вопрос, какой из путей 1,2- или 1,4- окажется предпочтительным при прочих равных условиях. С этой целью в качестве объекта исследования мы избрали соли 1,5-диаммонийпентина-2,

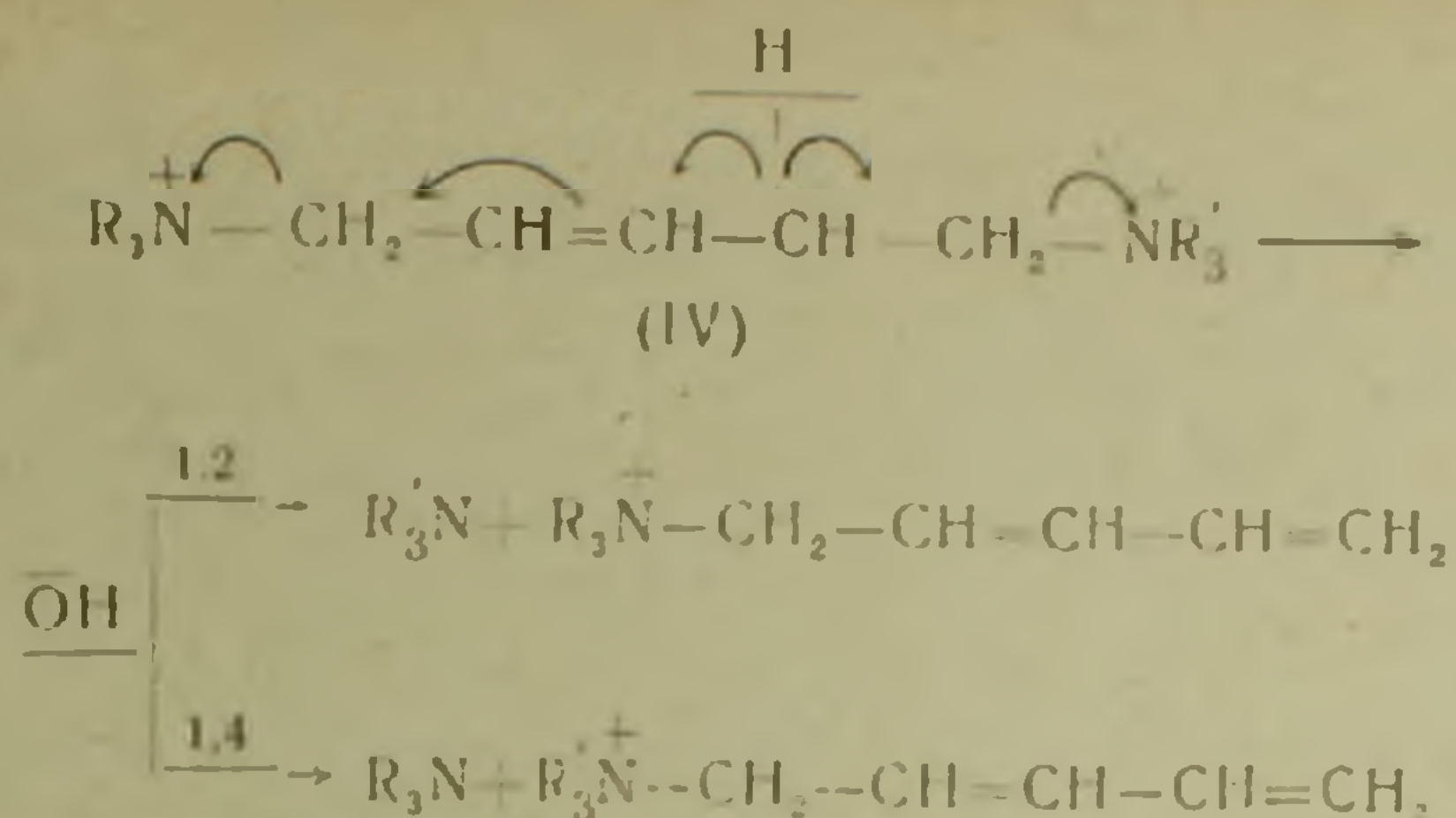
в которых аммонийные группы обоих положений отличались друг от друга. Строение общей группы в этих солях обеспечивало возможность обоих путей отщепления за счет протонизации одного и того же водородного атома. Кроме того, оно обеспечивало и другое необходимое условие. Уже заранее можно было уверенно сказать, что щелочное расщепление этих солей будет протекать ступенчато и что отщепление первой молекулы амина произойдет при значительно более мягких условиях, чем отщепление второй. Таким образом, проводя реакцию в мягких условиях, мы могли остановить ее на первой стадии расщепления и по природе отщепившегося третичного амина судить о направлении реакции:



Согласно литературным данным ⁽²⁾, термическое расщепление гидроокиси 1-триметиламмоний-3-(N-метил-4'-диметилпиперидиний)-пропана протекает ступенчато, и в результате первой стадии реакции получаются: 1,4,4-триметилпиперидин и триметиламин, почти в эквимолекулярных количествах согласно схеме:



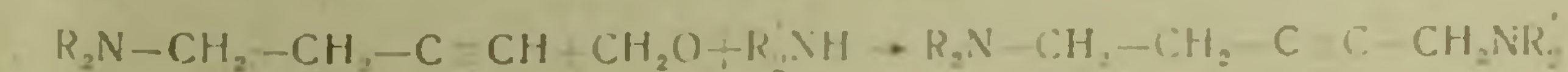
На этом основании мы надеялись, что и в нашем случае отличие отщепляющихся третичных аминов по 1,2- и 1,4- существенно не скажется на ходе реакции. Однако, как это видно из ранее приведенной схемы расщепления, выбранные нами соли общей формулы III имеют другой недостаток: в результате отщепления третичного амина по химизму 1,2- и 1,4- получаются моноаммониевые соли, в которых образовавшиеся в результате реакции отщепления непредельные группы имеют разное строение. Поэтому, наряду с этими солями, мы исследовали также и соли 1,5-диаммонийпентена-2, расщепление которых должно привести к моноаммониевым солям с одним и тем же пентадиенильным радикалом согласно схеме:



Следует признаться, что первоначально мы склонны были думать, что наличие гиперконъюгации между кратной связью и метиленовой группой, теряющей протон во время реакции, будет способствовать отщеплению по 1,4-, скрадывая преимущества краткости пути 1,2-. Однако, как это видно из полученных данных, приведенных в табл. 1, природа дала предпочтение кратчайшему пути, т. е. 1,2.

Учитывая возможность влияния остальных радикалов на направление реакции, мы синтезировали и исследовали также и по одному примеру солей III и IV с обратным расположением аммониевых групп. Полученные данные приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что природа остальных радикалов, входящих в состав аммониевого комплекса, имеет определенное влияние на направление реакции. Так, при наличии в положении 1-диэтилалкиламмониевой группы имеет место, правда в незначительном количестве, также и 1,4-отщепление.

Исходные диамины, нужные для получения солей III, были получены по реакции Маниха согласно прописи ⁽³⁾ по схеме:



1-диалкиламинобутины-3 в свою очередь были получены изомеризацией 1-диалкиламинобутинов-2 под действием металлического натрия ⁽⁴⁾. Каталитическим гидрированием ацетиленовых диаминов в присутствии палладия были получены диамины, нужные для синтеза солей IV. Данные относительно диаминов, описываемых впервые, приведены в табл. 2. Диаммониевые соли получались взаимодействием диаминов с соответствующими алкилгалогенидами.

Щелочное расщепление диаммониевых солей проводилось при комнатной температуре смешением аммониевой соли с четырехкратным молярным количеством 25% водного раствора едкого кали. Смесь оставлялась на ночь. В случае отщепления летучего амина реакционная колба соединялась с промывалкой, содержащей титрованный раствор соляной кислоты. На следующий день амин экстрагировался из реакционной смеси эфиром, сушился и подвергался разгонке.

Таблица 1

Результаты расщепления 1,5-дизаммониевых солей под действием 25% водного раствора едкого кали при 20–25

№ по порядку	Исходная соль	Общий выход амина в г-молях на 1 г-моль взятой соли	Отщепившиеся амины (% содержания в смеси)	% соотношение отщепления по	
				1,2	1,4
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br} \end{array}$	0,85	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_3$ (100)	100	0
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br} \end{array}$	0,83	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (95) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (5)	95	5
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	0,93	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (95,5) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (4,5)	95,5	4,5
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br} \end{array}$	0,78	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (95) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (5)	95	5
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	0,90	$(\text{C}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (97) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (3)	97	3
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	0,82	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (100)	100	0

Таблица 2

Данные об исходных 1,5-диаминах

Амины	Выход в %	Температура кипения в (давление в мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Брутто формула	Данные анализа						Темп. плавл. пикрата в °
						С		Н		N		
						найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	35	112—113 (9)	1,4589	0,8510	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2$	72,00	72,53	12,20	12,10	15,20	15,37	151—152
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	55	102—104 (10)	1,4562	0,85016	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2$	72,90	72,53	12,48	12,10	15,50	15,37	186—187
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	90	100—104 (9)	1,4490	0,82804	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2$	71,60	71,74	12,98	13,04	14,98	15,22	120—121
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90	88—90 (8)	1,4520	0,8280	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2$	71,82	71,74	13,03	13,04	14,96	15,22	139—140

2.3-դիրքում չհազեցած կապ պարունակող 1,5 երկամոնիակային աղերի ջրածինային ճեղքումը

Տարբեր ալկիլային խմբերի թվում էթիլ խումբ պարունակող ամոնիակային աղերը հիմքի ջրային լուծույթի ներկայությամբ հեթարկվում են 1,2 պոկման հիմնականում էթիլ խմբի հալվին: Ամոնիակային կոմպլեքսում ծ-ջրածին պարունակող β , γ -չհազեցած խմբի առկայության դեպքում դիտվում է այլ պատկեր, ձևըքումը հիմնականում զնում է β , γ -չհազեցած խմբի հալվին առաջացնելով 1,4-պոկման արդյունք հանդիսացող զուգորդված չհազեցած կապերով միացություն: Սակայն այս օրինակները հնարավորություն չեն տալիս նախապատվություն տալ նշված ուղիներից որևէ մեկին, քանի որ ունակցիայի ընթացքում պոկվող ջրածինները (β և γ) ունեն պրոտոնացման տարրեր հնարավորություններ:

Հետաքրքիր էր պարզել, թե հավասար պայմանների դեպքում նշված ուղիներից որը կգերակշռի:

Այդ նպատակով ուսումնասիրեցինք III և IV ընդհանուր ֆորմուլա ունեցող 1,5 երկամոնիակային աղերը, որտեղ ամոնիակային խմբերը 1 և 5 դիրքերում միմյանցից տարրերվում են: Ընդհանուր խմբի կառուցվածքը ապահովում է նշված երկու ուղղություններով պոկման հնարավորությունը ի հաշիվ միևնույն ջրածնային ատոմի պրոտոնացման, ինչպես նաև ունակցիայի աստիճանական ընթացքը:

Ռեակցիան տանելով մեղմ պայմաններում մենք ի վիճակի ենք իրականացնել ձևըքման միայն 1 աստիճանը և պոկված երրորդային ամինի բնույթով գաղափար կազմել պոկման ունակցիայի 1,2-թե 1,4-քիմիզմով ընթանալու մասին:

Համաձայն գրական տվյալների (2) պետք էր ենթադրել, որ մեր ուսումնասիրած դեպքերում ամոնիակային խմբերի մեջ եղած ոչ մեծ տարրերությունը էական նշանակություն չպետք է ունենա ունակցիայի ընթացքի վրա:

Ուսումնասիրման արդյունքներից պարզվեց, որ ունակցիայի գերակշռող ուղղությունը հանդիսանում է 1,2-պոկումը (աղ. 1), երևում է նաև, որ ամոնիակային կոմպլեքսում պարունակվող ռադիկալները ունեն որոշակի աղդեցություն ունակցիայի ուղղության վրա:

Դիտարկելով սինթեզված են դրականության մեջ հայտնի եղանակով (3, 4), տվյալները նրանց մասին զետեղված են աղյուսակ 2-ում: Չորրորդային ամոնիակային աղերը ստացվել են դիամինների և համապատասխան ալկիլ հալոգենիդի փոխազդեցությամբ:

ЛИТЕРАТУРА — ԴՐԱՇԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР (физ.-мат. естеств. науки), IX, 8, 25 (1956); А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян и М. Г. Инджикян, ЖОХ 31, 611 (1961). ² Я. Поспишек и Я. Траянек, Collect., 28, 463 (1963). ³ Я. Маршак и Р. Энштейн, Bull. soc. chim. France, 952 (1953). ⁴ А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян и Н. Г. Вартамян, ДАН Армянской ССР, XIX, 3, 83 (1954); А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартамян, ЖОХ, 26, 2789 (1956).