

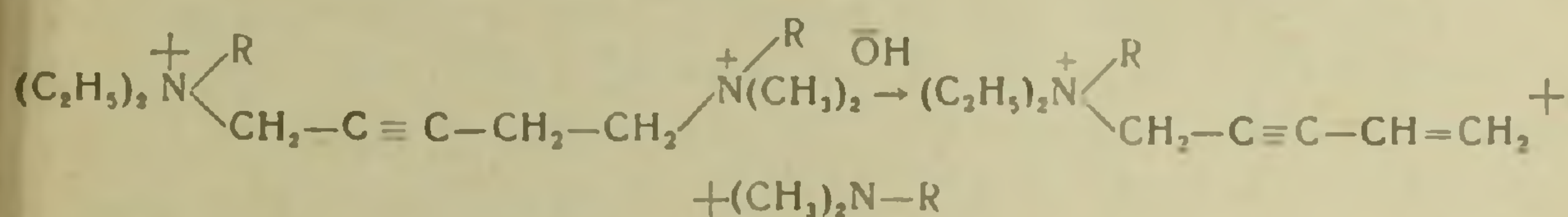
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл.-корр. АН Армянской ССР, К. Ц. Тагмазян и Г. Т. Бабаян

Внутримолекулярно протекающая реакция диенового синтеза
 при воднощелочном расщеплении аммониевых солей

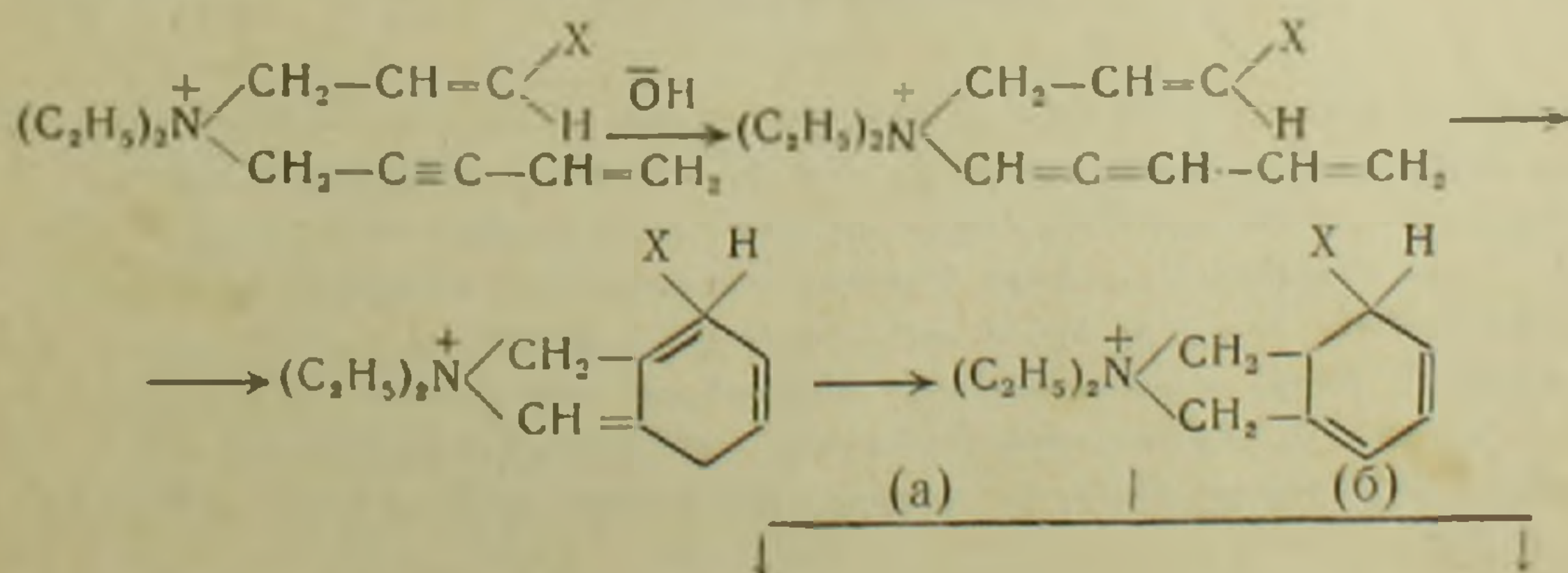
(Представлено 30/IX 1965)

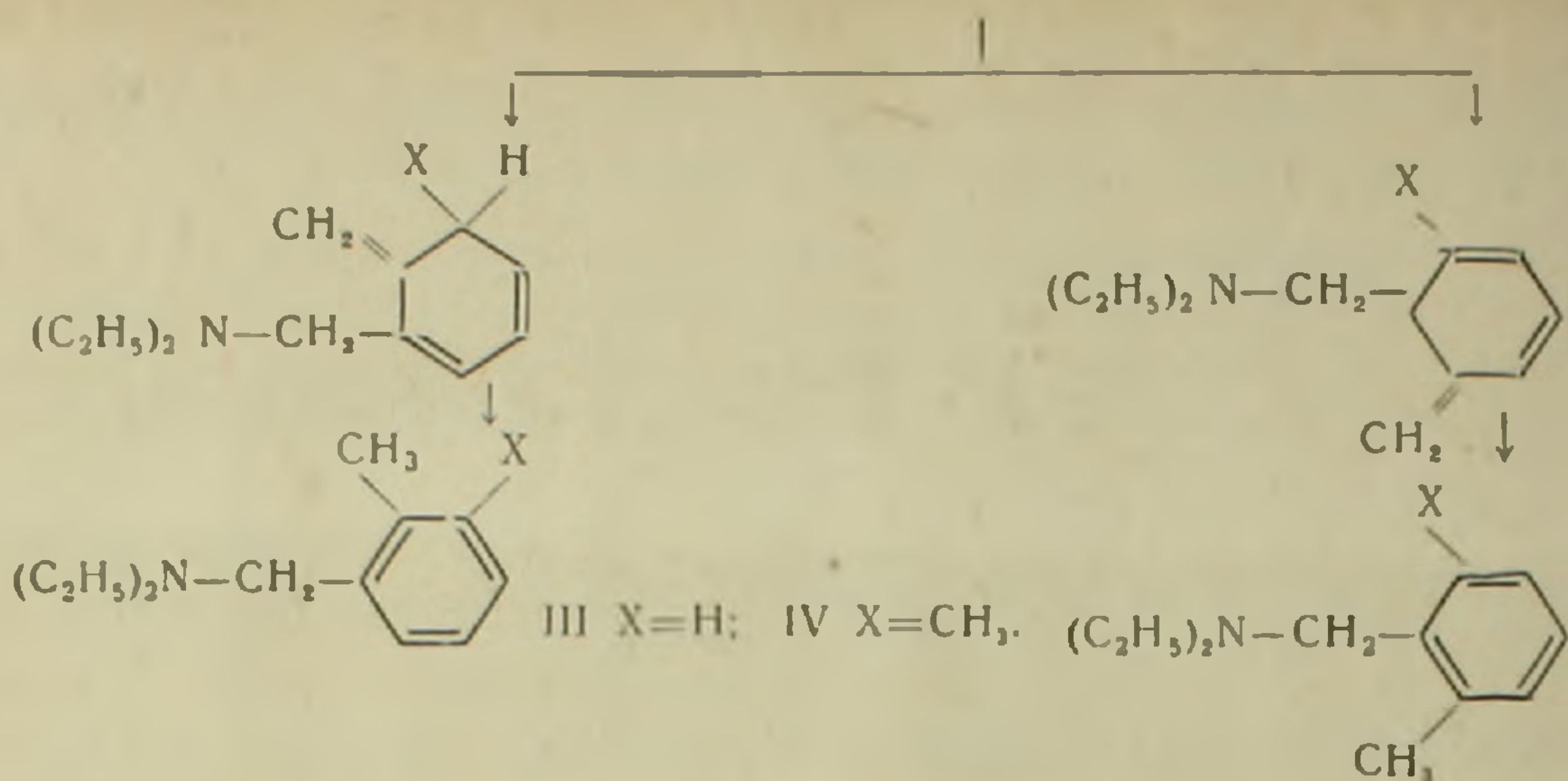
Воднощелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2 протекает ступенчато через стадию моноаммониевой соли, содержащей пентен-4-ин-2-ильную группу (¹):



В развитие этих работ установлено, что при R равном аллил (I) или кротил (II), во второй стадии расщепления наряду с обычными продуктами реакции образуются также и диэтил-(орто-метилбензил)-амин и соответственно диэтил-(диметилбензил)-амин. В последнем, положение второй метильной группы в ароматическом ядре пока точно не установлено. Далее нами был синтезирован диэтил-(пентен-4-ин-2-ил) амин (²) и получены из него бромистые соли диэтилаллил-(пентен-4-ин-2-ил) — (III) и диэтилкротил-(пентен-4-ин-2-ил) — (IV) аммония. Результаты реакции воднощелочного расщепления этих солей полностью совпали с результатами второй стадии воднощелочного расщепления солей I и II.

Образование ароматического ядра представляется нам по схеме, включающей в себя внутримолекулярно протекающую реакцию диенового синтеза:





В результате воднощелочного расщепления солей I и III получен диэтил-(орто-метилбензил)-амин с т. к. 92—93° (6 мм), n_D^{20} 1,5038, d_4^{20} 0,9060, найдено %: С 81,26, Н 10,80, N 8,26; $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: С 81,36, Н 10,73, N 7,91. Т. пл. пикрата 114°, не дает депрессии т. пл. в смеси с пикратом известного образца. Выход амина 54%. Строение амина подтверждено также и данными ИКС.

В результате расщепления солей II и IV получен диэтил-(диметилбензил)-амин с т. к. 95—97° (4 мм), n_D^{20} 1,5090, d_4^{20} 0,8950; т. пл. пикрата 133—134°, найдено %: С 54,30, Н 5,94, N 12,73. $C_{19}H_{25}N_4O_7$. Вычислено %: С 54,28, Н 5,71, N 13,33. Выход амина 35% теоретического.

Таким образом, на примере солей I, II, III и IV установлена возможность диенового синтеза с последующей ароматизацией образовавшегося цикла при воднощелочном расщеплении аммониевых солей.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Հայկական ՍՍՏ ԳԱ փորակից-անդամ, Կ. Ս. ԽԱՀՄԱԶՅԱՆ և Գ. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Փոսմաթիկ օդակի առաջացումը պենտեն-4-ին-2-ի և ԻԵՏ մեկտեղ ցան ալիլային հիպի խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի քրահիմնային ճեղքման ժամանակ

Ցույց էր տրված (¹), որ 1,5-երկ (Լուսկիլումոնիում)-պենտեն-2-ների քրահիմնային ճեղքումը ընթանում է աստիճանաբար, միջանկյալորեն առաջացնելով պենտեն-4-ին-2-ի խումբ պարունակող մոնոամոնիումային աղ համաձայն բերված առաջին սխեմայի:

Այդ ուսումնասիրության շրջանների հետագա զարգացումը հանդեպը հետաքրքիր փաստի հայտնաբերման: Երբ վերը նշված ամոնիումային աղի մեջ R-ը հավասար է ալիլ II կամ կրոտիլ III խմբի, ապա ունակցիայի հետևանքով առաջանում է դիէթիլ-(օրթո-մեթիլբենզիլ)-ամին և համապատասխանաբար դիէթիլ-(դիմեթիլբենզիլ)-ամին: Վերջին միացությունը մեջ երկրորդ մեթիլ խմբի դիրքը արոմատիկ օղակում դեռևս վերջնականապես պարզված չէ:

Արոմատիկ օդակի առաջացումը պատկերացնում ենք համաձայն բերված սխեմայի, որը իր մեջ պարունակում է ներմուկեկույար ընթացող դիենային սինթեզի ունակցիա: Այսպիսով հայտնաբերված է դիենային սինթեզի հնարավորությունը ամոնիումային ազերի ֆրահիմնային ճեղքման պայմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ ՈՒ Ն

¹ А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян и Э. С. Ананиян, Известия АН АрмССР, химические науки, XVIII, № 3, 252 (1965). ² Д. Д. Кофман, J. Am. Chem. Soc. 57, 1978 (1935).