

УДК 542.947+517.526

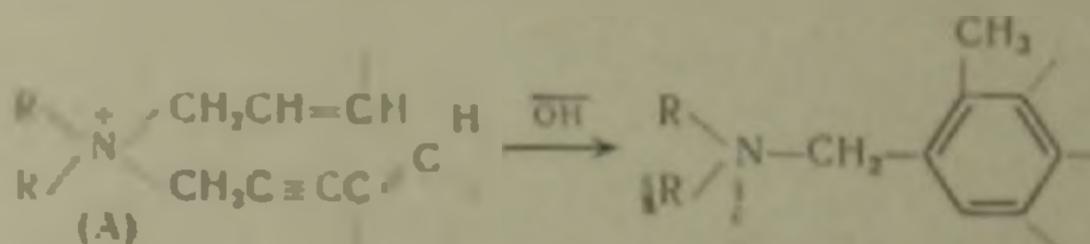
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабалян,  
 К. Ц. Тагмазян, А. А. Черазян

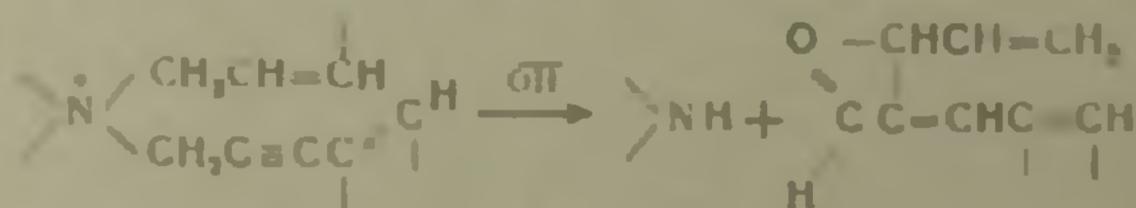
Реакция циклизации—расщепления четвертичных аммониевых солей

(Представлено 20/V 1970)

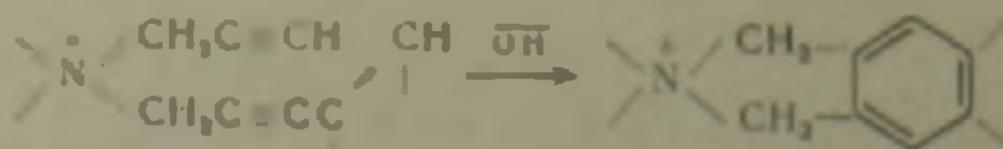
Четвертичные соли аммония общей формулы (А) под действием водной щелочи подвергаются внутримолекулярной реакции типа Диеманового синтеза с последующим расщеплением, приводящим к образованию замещенных в ядре N,N-диалкилбензиламинов (1):



Наряду с этим основным направлением, названным реакцией циклизации—расщепления (2), имеет место, в незначительном количестве реакция перегруппировки—расщепления (3) с отщеплением вторичного амина и образованием высококипящего альдегида:



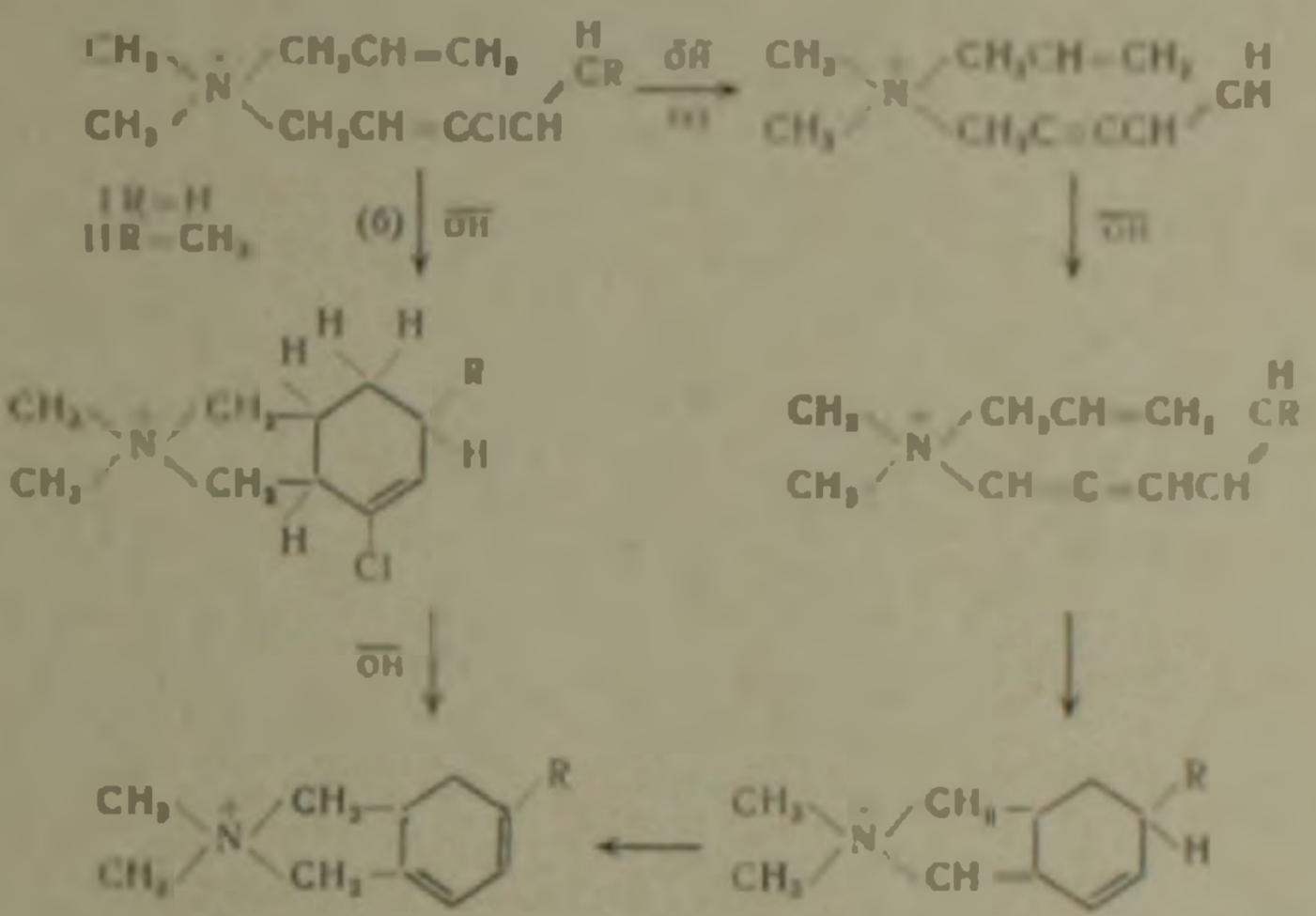
Замена аллильной группы в этих солях пропаргильной приводит к образованию солей диалкилизонидолина (4):



Настоящая работа посвящена выяснению возможности использования в реакциях циклизации 3-хлор-пентадиен-2,4-ильной и гексадиен-2,4-ильной групп, представляющих интерес и как потенциальные ениновые системы.

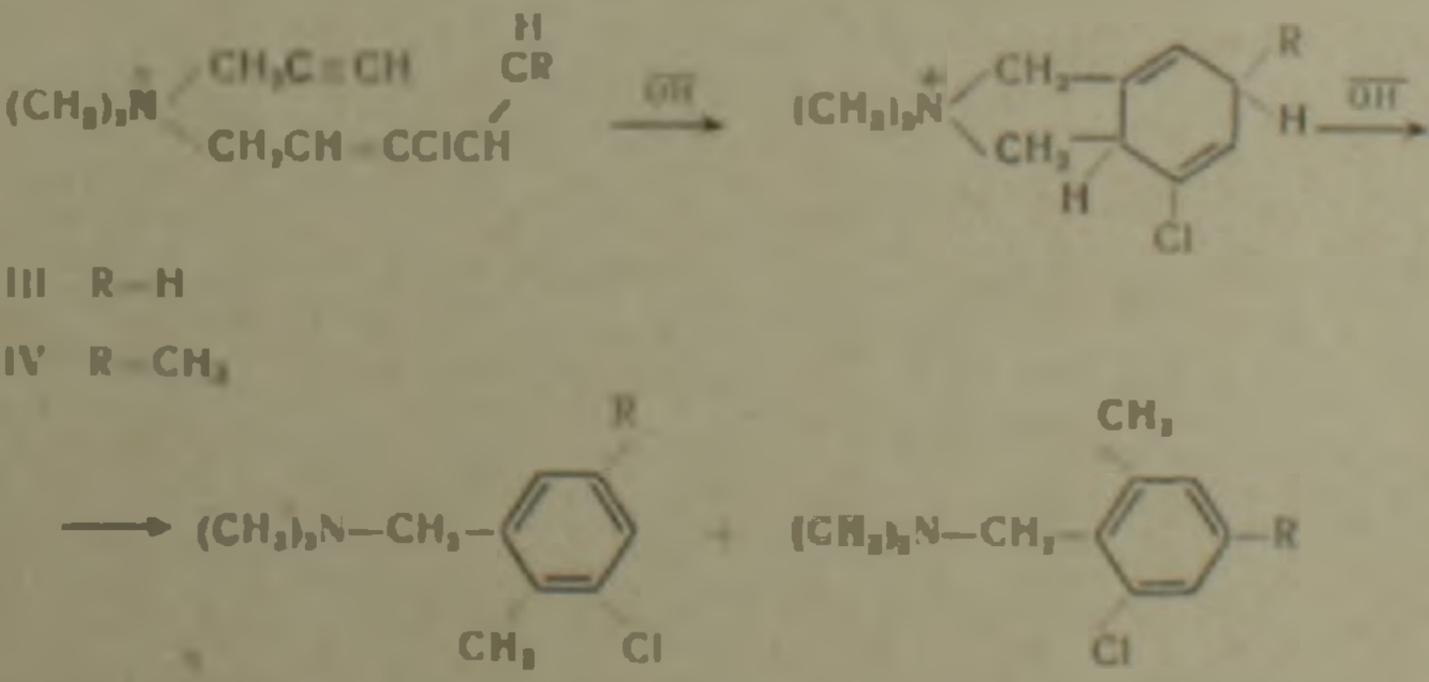
Изучены бромистые соли диметилалил-(3-хлорпентадиен-2,4-ил)-аммония (I), -(3-хлоргексадиен-2,4-ил)-аммония (II), диметилпропаргил-(3-хлорпентадиен-2,4-ил)-аммония (III) и -(3-хлоргексадиен-2,4-ил)-аммония (IV).

Выходы продуктов реакций циклизации и циклизации-расщепления приведены в таблице. Образование продуктов циклизации из солей I и II можно представить по схемам:



Согласно (а) циклизации предшествует дегидрохлорирование. Обратная последовательность этих реакций предполагается по (б). Полное отсутствие в продуктах циклизации солей I и II хлорсодержащих соединений, по-видимому, можно рассматривать как свидетельство в пользу схемы (а).

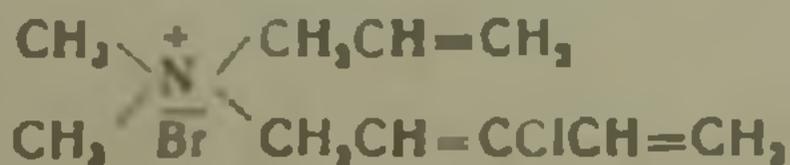
В случае солей III и IV, содержащих пропаргильную группу, которая заметно облегчает процесс циклизации, в результате реакции образуются значительные количества хлорсодержащих дилакилбензил-аминов:



№ опыта

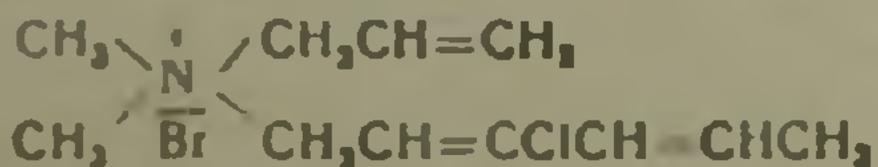
Исходная соль

1



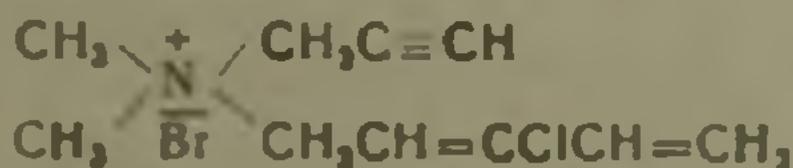
I

2



II

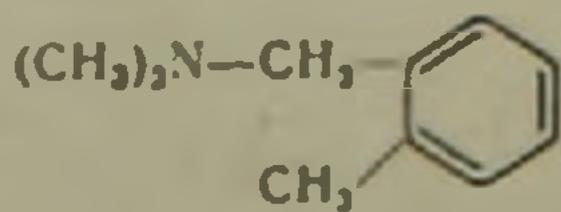
3



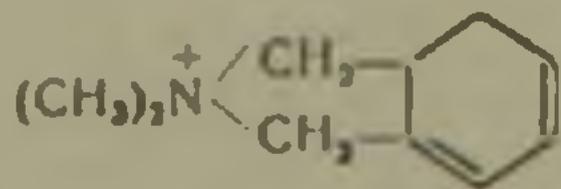
III

Продукты циклизации и  
циклизации—расщепления

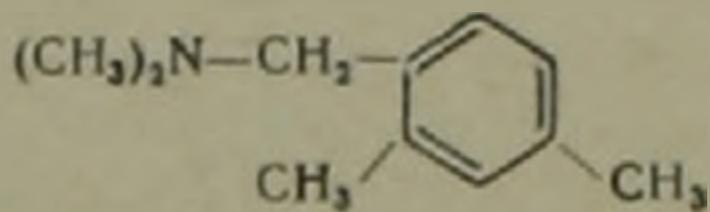
Выход, %



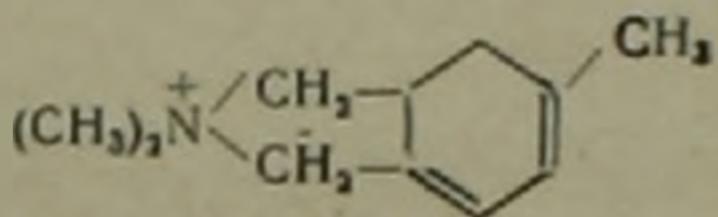
27



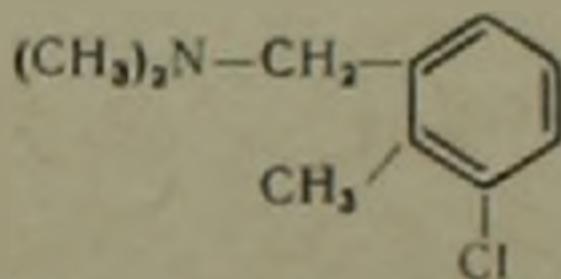
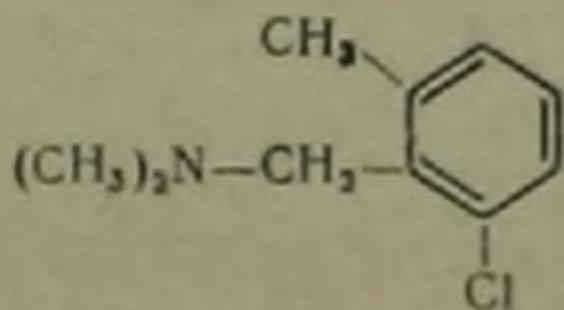
27



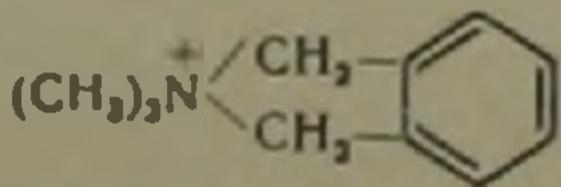
34



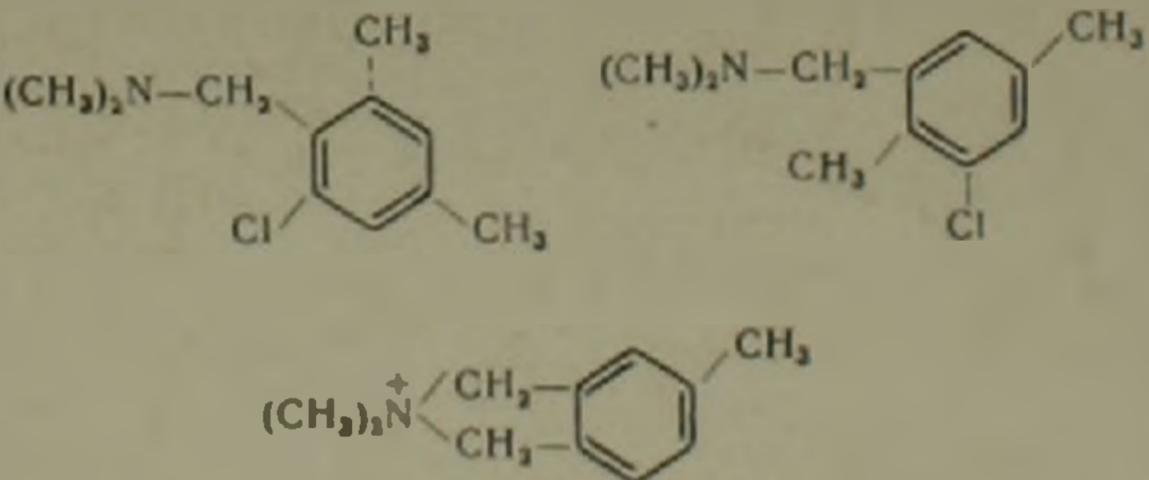
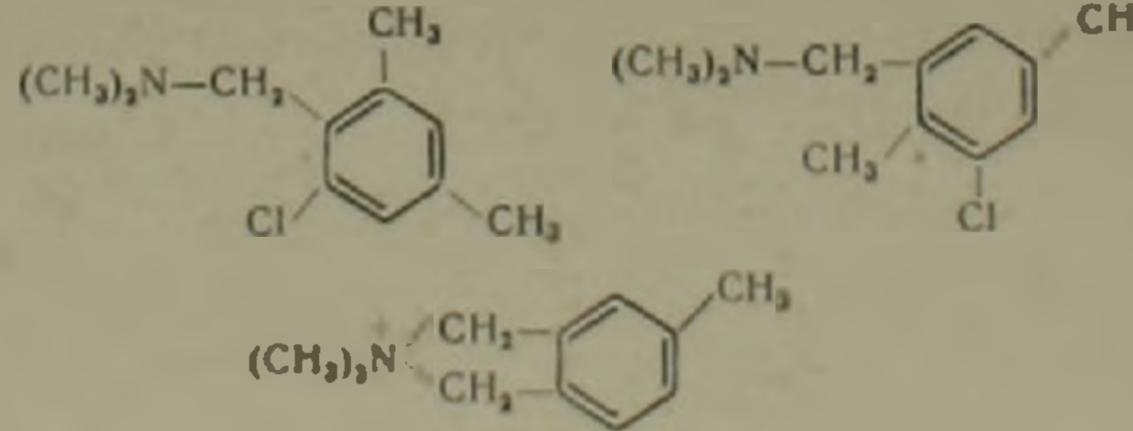
31



17

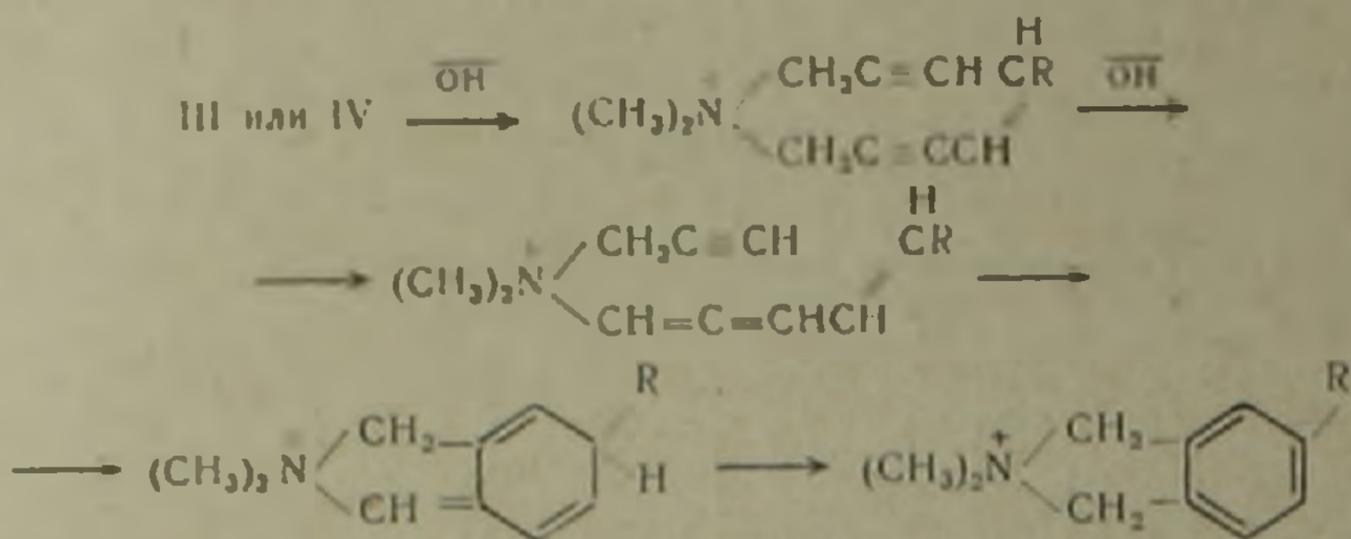


37

№ опыта	Исходная соль	Продукты циклизации и циклизации—расщепления	Выход, %
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}=\text{CHCH}_2 \end{array} \text{Br}^-$ <p style="text-align: center;">IV</p>		23
5	<p style="text-align: center;">IV а(*)</p>		49

\* Соль IV после 60 часового нагревания с триэтиламиноом при 10°.

Образование солей изоиндолина, по всей вероятности происходит за счет успевшей подвергнуться дегидрохлорированию части исходной соли:



В случае солей III и IV имеет место также и реакция расщепления на диметилпропаргиламин и безазотистый продукт.

С целью повышения выхода продукта циклизации—расщепления соль IV предварительно нагревалась в водно-спиртовом растворе с тройным молярным количеством триэтиламина в течение 60 часов, при температуре 40°, затем подвергалась обычному взаимодействию с водной щелочью (2). Полученные результаты приведены в таблице (опыт 5). Как ясно видно из этих данных, выход продуктов непосредственной циклизации—расщепления—диалкилбензиламинов, содержащих атом хлора в ароматическом кольце, действительно резко повышается. Что объясняется уменьшением доли конкурирующей реакции расщепления исходной соли.

Таким образом установлено, что 3-хлор-2,4-дигенильные группы могут вовлекаться в реакцию циклизации как непосредственно, так и после предварительного дегидрохлорирования, как потенциальные си-4-ин-2-ильные группы.

Институт органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Խ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Կ. Մ. ԽԱՀՄԱԶՅԱՆ, Ա. Հ. ՉԵՐԿԵԶՅԱՆ

### Չորրորդային ամոնիումային աղերի ցիկլացման-ճեղքման ուսուցիչ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ (A) րեզանուր կառուցվածքով աղերը ջրային շիմրի ազդեցությամբ ենթարկվում են դիենային սինթեզի տիպի ներմուկուլային ուսուցիչային առաջացնելով դի-դրոպոնիդիլիումային աղեր, որոնք հետագա ճեղքումը բերում է օդակում տեղակալված N, N-դիակիլիքսիլամինների առաջացման (1)։

Մացի ուսուցիչային այս շիմնական ուղղությունից, որը անվանվել է ցիկլացման-ճեղքման ուսուցիչ (2), աննշան շափով տեղի ունի նաև վերախմբավորման-ճեղքման ուսուցիչ (3), որը հանգեցնում է երկրորդային ամինի և բարձրաեռ ալդեհիդի առաջացման։

Ցույց էր տրված նաև, որ այդ աղերում այն խմրի փոխարինումը պրոպարգիլ խմրով բերում է դիակիլիքսիլիդիլիումային աղերի առաջացման (4)։ Ներկա ուսումնասիրության նպատակն է եղել պարզել ցիկլացման ուսուցիչաներում 3-քլոր-2,4-պենտադիենիլ և 3-քլոր-2,4-հեքսադիենիլ խմրերի օդազորման ներառվածությունը, որոնք հետաքրքրություն են ներկայացնում նորպես պատենցիալ էներային սխտեմներ։

Ուսումնասիրվել են դիմեթիլալիլ-(3-քլոր-2,4-պենտադիենիլ)-(I),-(3-քլոր-2,4-հեքսադիենիլ)-(II) ամոնիում րրոմիդները և դիմեթիլպրուպարգիլ-(3-քլոր-2,4-պենտադիենիլ)-(III),-(3-քլոր-2,4-հեքսադիենիլ)-(IV) ամոնիում րրոմիդները:

Արդյունքները բերված են աղյուսակում: Աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ հիմնականում տեղի են ունենում ցիկլացման և ցիկլացման-ձեղքման ուսկցիաները: IV աղի օրինակի վրա ցույց է տրվել, որ ցիկլացման ուսկցիայի պրոդուկտի ելքը զգալիորեն մեծանում է, երբ հլային աղը նախօրոք տաքացվում է սրիմիլյամիլի հետ 60 ժամ տեղումըամը 40°-ի տակ:

Ստացված արդյունքներից կարելի է եզրակացնել, որ 3-քլոր-2,4-պենտադիենիլ և 3-քլոր-2,4-հեքսադիենիլ խմբերը ներմուկեկուլային ցիկլարման ուսկցիաներին կարող են մասնակցել ինչպես անմիջականորեն, այնպես էլ նախօրոք ձեթարկվելով դեհիդրոքլորացման:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бибаян, ДАН Арм. ССР, т. XLII, № 1, (1966).  
<sup>2</sup> А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. журн., 23, 149 (1970).  
<sup>3</sup> А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Tetrahedron, 20, 1371, (1964).  
<sup>4</sup> А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, Н. А. Абрамян, ДАН Арм. ССР, т. XLVIII, № 1 (1969)