

УДК 547.12'38'554.

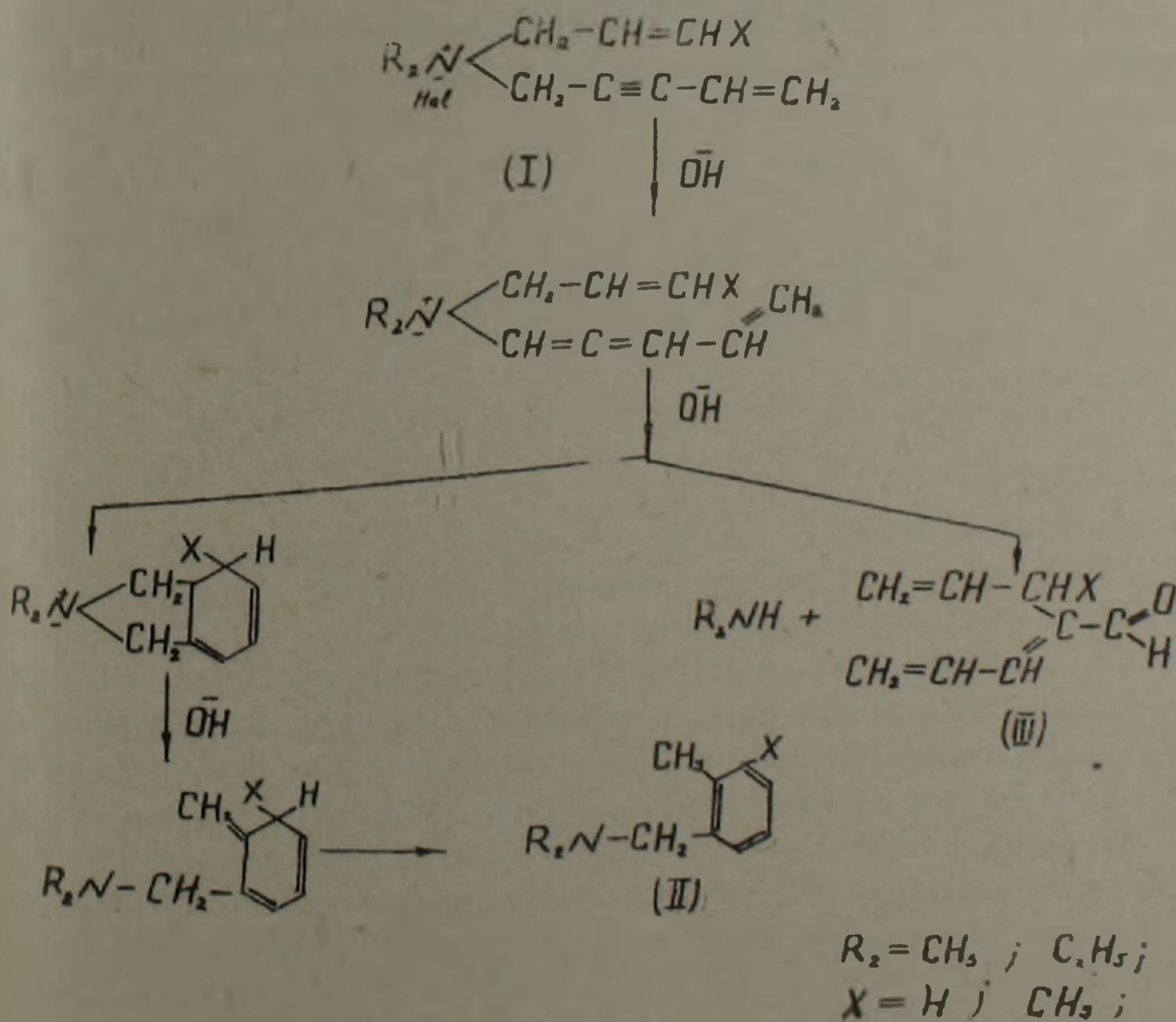
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Г. Бабаян,
 К. Ц. Тагмазян, А. А. Черкезян, Л. В. Дарбинян

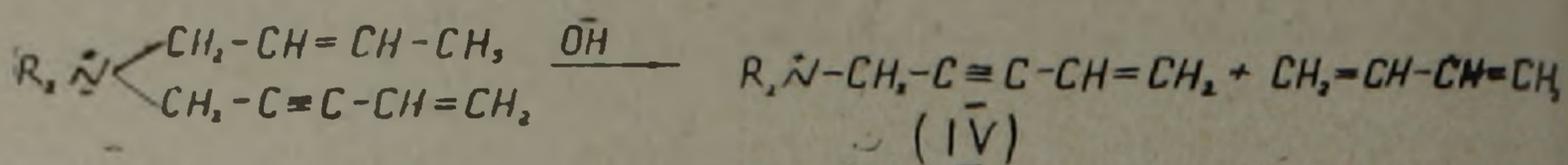
Превращения диалкил-(3,3-диметилаллил) (3-винилпропаргил) аммониевых солей в воднощелочной среде

(Представлено 16/III 1973)

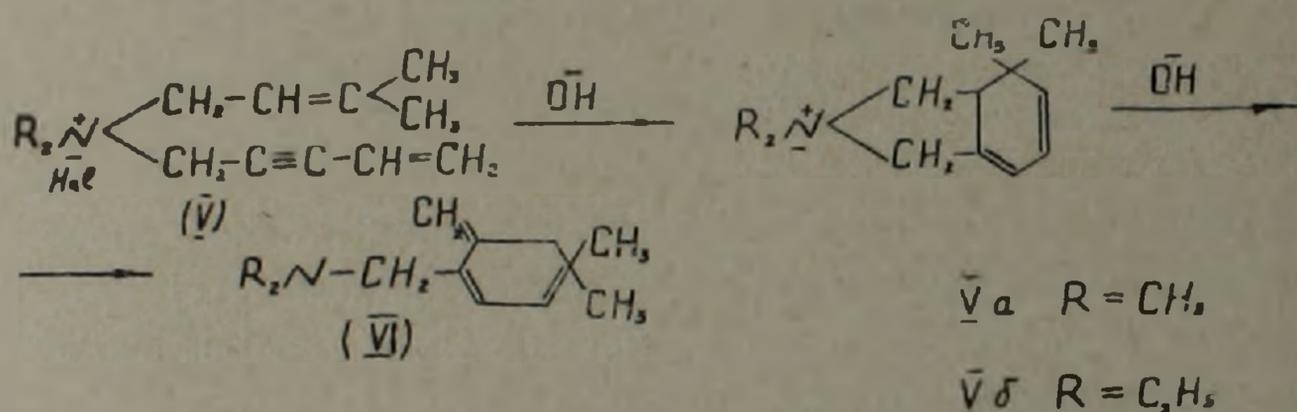
Четвертичные соли аммония (I) в воднощелочной среде подвергаются циклизации-расщеплению с образованием N,N-диалкилбензиламинов (II) и перегруппировке—расщеплению с образованием непредельных альдегидов (III) (1) согласно схеме:



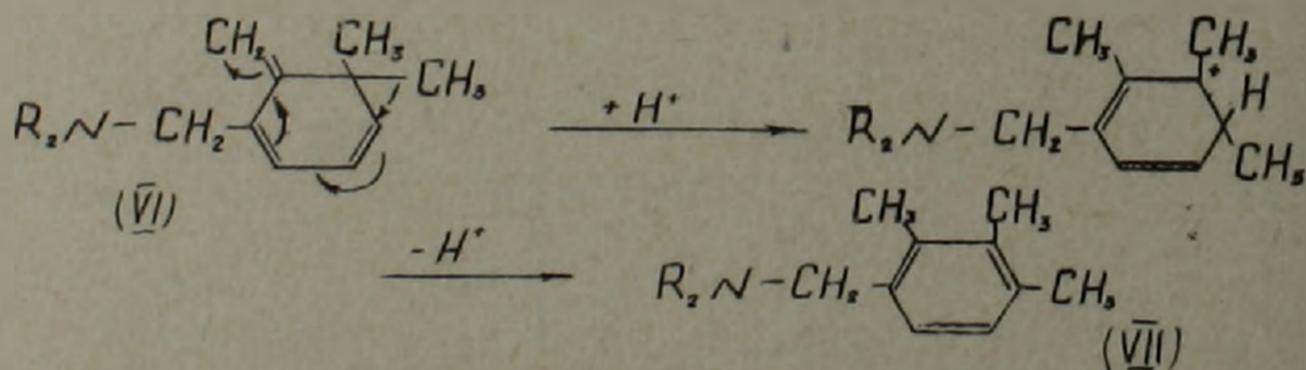
В случае солей, содержащих δ -H в аллильного типа группе (1, X=CH₃), наряду с этими реакциями может иметь место также гофмановское отщепление с образованием 1,3-диена и 1-диалкиламино-4-пентен-2-ина (IV).



Настоящее исследование посвящено диалкил-(3,3-диметилаллил) (3-винилпропаргил) аммониевым солям (V). В случае этих солей строение ожидаемых экзометиленовых аминов (VI) исключает ароматизацию через прототропию:



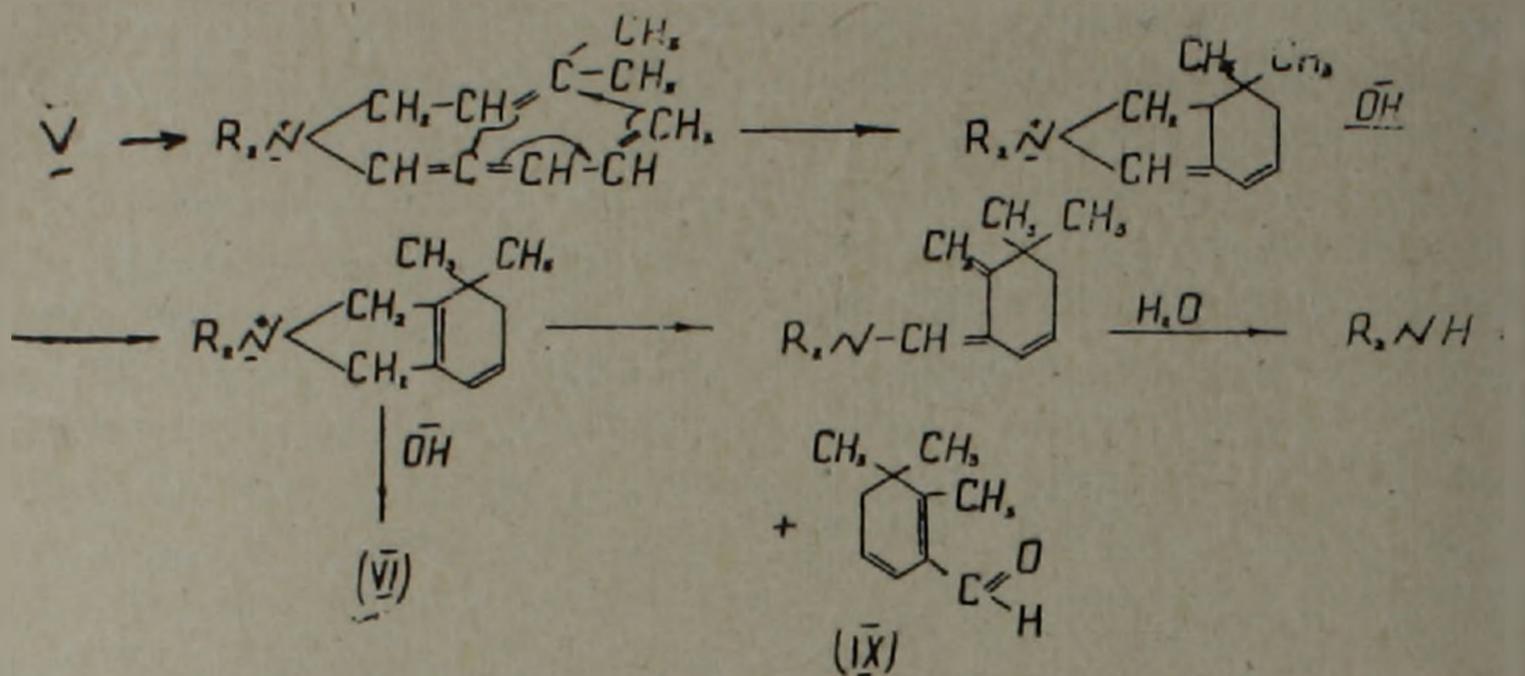
Однако, по аналогии со сходно построенными углеводородами (2) можно было допустить возможность ее осуществления через перегруппировку в кислой среде:



Изучались хлористые соли диметил-(Va) и диэтил-(Vб)-(3,3-диметилаллил) (3-винилпропаргил) аммония.

Катализируемая основаниями внутримолекулярная циклизация, в отличие от гофмановского расщепления происходит обычно в очень мягких условиях (3). Поэтому для предотвращения побочных реакций, водный раствор испытуемой соли сначала нагревался 2—3 часа при 40° в присутствии каталитического количества щелочи и затем только, добавлялось двойное мольное количество щелочи и нагревалось на масляной бане с отгонкой воды и продуктов реакции. На примере соли Vб показано, что при применении в первой стадии реакции не каталитического, а эквимольного количества 5%-ного водного раствора

но и через циклизацию, вероятно по схеме:



Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ,
Ա. Հ. ՉԻՐՔԵՉՅԱՆ, Լ. Վ. ԳԱՐՔԻՆՅԱՆ

Դիալկիլ (3,3-դիմեթիլալիլ) (3-վինիլպրոպարգիլ) ամոնիակային
աղերի փոխարկումները ջրահիմնային միջավայրում

Նախկինում ցույց էր տրված, որ (I) ընդհանուր կառուցվածքով աղերը ջրային հիմքի ազդեցությամբ ենթարկվում են ներմուկեկուլյար ցիկլացման-ճեղքման, առաջացնելով N, N-դիալկիլբենզիլամիններ (II) և վերախմբավորման-ճեղքման, հանգեցնելով երկրորդային ամինի և շահագեցած ալդեհիդի առաջացման:

Բացի վերոհիշյալից, Օ-H պարունակող ալիլային խմբով աղերի դեպքում տեղի ունի նաև մասամբ պոկման ռեակցիա, 1,3-դիենի և համապատասխան երրորդային ամինի առաջացմամբ:

Ներկա ուսումնասիրությունը նվիրված է դիալկիլ (3,3-դիմեթիլալիլ) (3-վինիլպրոպարգիլ) ամոնիակային աղերի (V a, Ծ) փոխակերպումներին՝ ջրահիմնային միջավայրում: Ուսումնասիրվող աղերի ցիկլացումից սպասվող էկզոմեթիլենային ամինների (VI) կառուցվածքը բացասում է նրանց արոմատացումը պրոտոտրոպ վերախմբավորմամբ, սակայն կարելի էր հուսալ, որ այն տեղի կունենա թթվային միջավայրում անիոնոտրոպ վերախմբավորմամբ:

Հայտնի է, որ ցիկլացման ռեակցիան կատարվում է անհամեմատ մեղմ պայմաններում, քան հոֆմանյան ճեղքումը, ուստի կողմնակի ռեակցիաները կանխելու նպատակով ուսումնասիրվող աղերը նախ տաքացվել են 2—3 ժամ 40° կատալիտիկ հիմքի ներկայությամբ, ապա ավելացվել է կրկնակի մուլայր քանակությամբ հիմք և տաքացվել 100—110°. Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Ցույց է տրվել, որ էկզոմեթիլենային ամինները ՕN աղաթթվի միջա-

վայրում երկարատև տաքացման պայմաններում վերածվում են համապատասխան N, N-դիալկիլ, 2, 3, 4-տրիմեթիլբենզիլ ամինների (VII), Պարզվել է, որ էկվիմոլեկուլյար քանակությամբ հիմքի առկայության դեպքում, ցիկլիկ պրոդուկտների ելքը բարձր է: Ննթադրվում է, որ ալդեհիդի առաջացումը տեղի ունի ոչ միայն վերախմբավորման-ճեղքման, այլ նաև ցիկլացման-ճեղքման ուղիներով:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабаян, „Арм. хим. журнал“, 19, 678 (1966).
² К. Von Auwers, К. Zeigler, Ann. 425, 217(1921). ³ А. Т. Бабаян, Э. О. Чухиджян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 1161(1970). ⁴ S. W. Kantor, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 73, 4122 (1951). ⁵ А. Т. Babayan, М. Н. Indjikyan, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).