

УДК 542.921 + 547.333.4

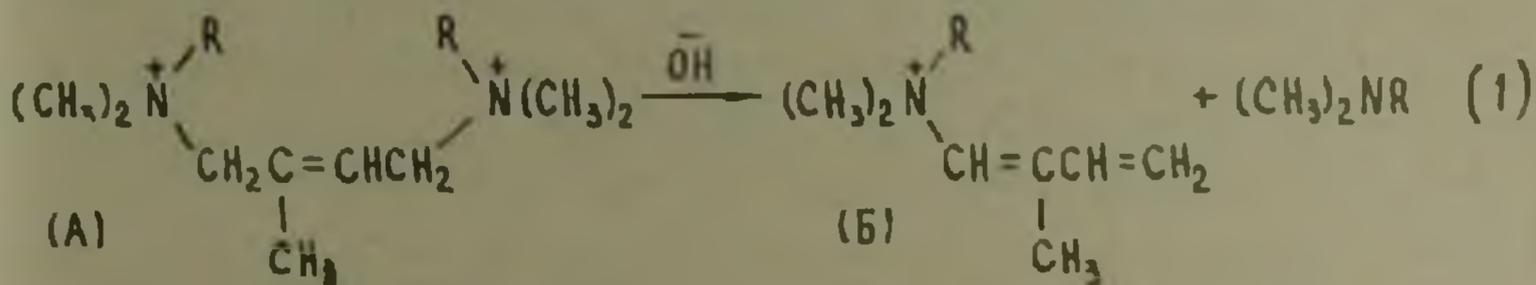
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян,
 Дж. В. Григорян, Р. Б. Минасян

О механизме перегруппировки-расщепления енаммониевых солей, содержащих β,γ-непредельную группу

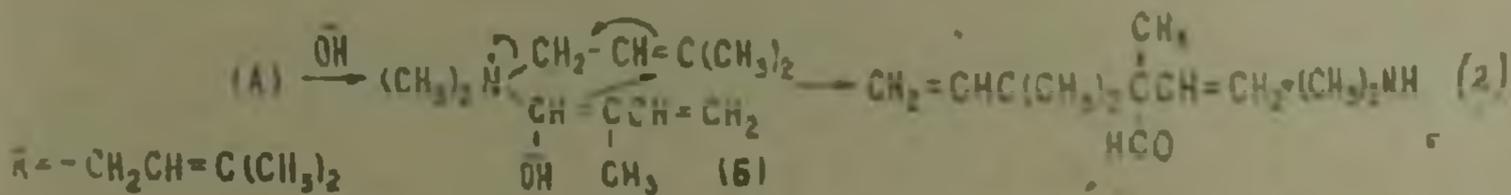
(Представлено 2/IV 1974)

Реакция перегруппировки-расщепления была открыта в процессе изучения воднощелочного расщепления 1,4-дичетвертичных аммониевых солей общей формулы А. Щелочное расщепление этих солей происходит ступенчато через стадию диенаммониевой соли Б (1).



В результате расщепления соли А при R=3-метил-2-бутенил были получены 1-диметиламино-3-метил-2-бутен, диметиламин и альдегид C₁₀H₁₆O. По данным ИК спектра в альдегиде имелись незамещенные винильные группы, не сопряженные с карбонильной.

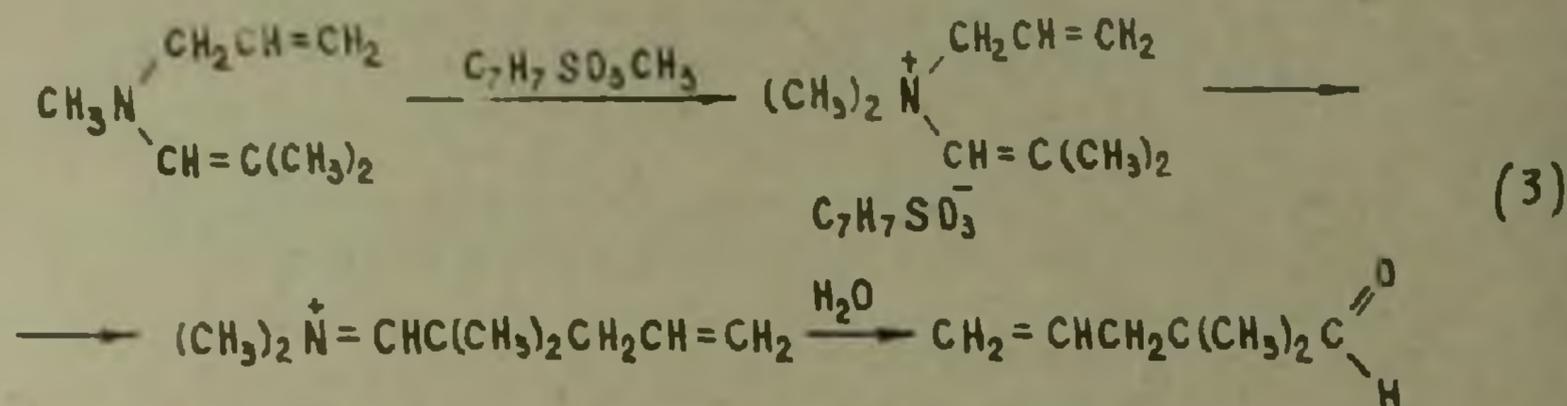
Для образования карбонильного соединения, в качестве рабочей гипотезы нами была предложена схема, включающая нуклеофильную атаку гидроксидом по α-углеродному атому α,β-непредельной группы промежуточно образовавшейся моноаммониевой соли Б (2).



Справедливость схемы была подтверждена дальнейшими исследованиями, показавшими, что реакция эта, действительно, присуща аммониевым солям, содержащим, наряду с β,γ-непредельной группой, способную в условиях щелочного расщепления образовать α,β-кратную связь, например: β-галондэтильная (3), β-аммонийал-

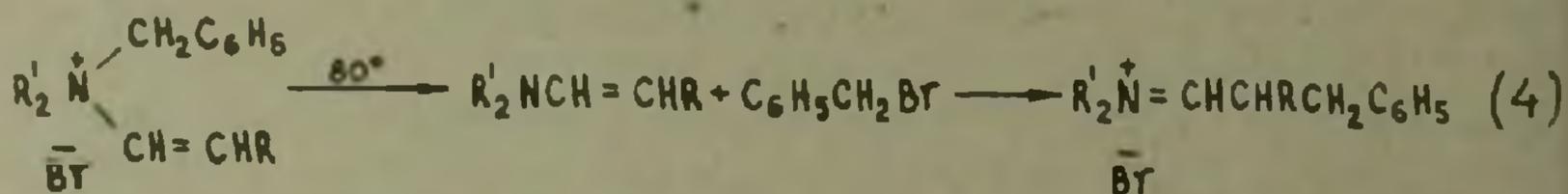
кильная (4), или β, γ-непредельная группа, способная в условиях реакции изомеризоваться в α, β-непредельную (5).

Родственным перегруппировке-расщеплению является, проводимое в апротонных средах, C-алкилирование альдоенаминов. Легкость перегруппировки аллиленаммониевой соли в иммониевую наглядно была установлена Бранноком и Бурпит (6), показавшими в 1961 г., что специально синтезированный вполне стабильный N-метил-N-аллил-изобутиламиин после перевода в метилтозилат и последующего гидролиза образует 2,2-диметил-4-пентеналь.

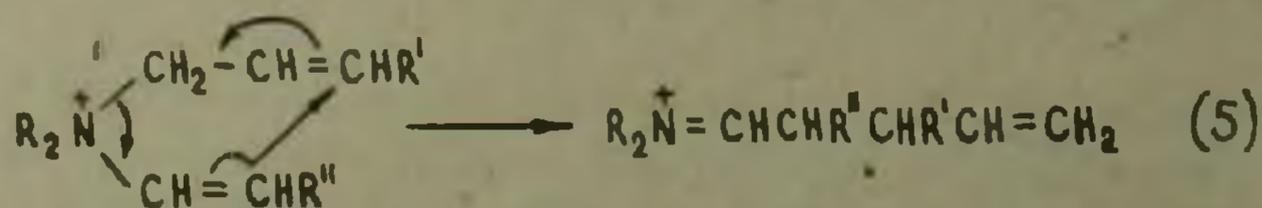


Механизм алкилирования альдоенаминов изучался А. Кирманом и Е. Елкиком (7). Им было установлено, что на холоду образуется N-алкилированный продукт, который при нагревании может изомеризоваться в иммониевую соль. В зависимости от природы мигрирующей группы изомеризация происходит двумя различными путями. Изомеризация аллиленаммониевой соли происходит внутримолекулярно. В случае бензиленаммониевых солей изомеризация—межмолекулярный процесс.

Сначала при нагревании енаммониевая соль расщепляется на енамин и бензилгалогенид, а затем происходит C-алкилирование с образованием иммониевой соли:



Считается, что внутримолекулярная перегруппировка аллиленаммониевой соли в иммониевую происходит по типу клайзеновской перегруппировки аллилвиниловых эфиров в результате 3,3-сигматропии (6).



Однако, надо полагать, что сходство здесь скорее формальное, а не по существу.

с отщеплением пирролидина и образованием α -аллилциклооктанона, т. к. 110° (10 мм); т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110°.

Таким образом, перегруппировка-расщепление представляет из себя, на наш взгляд, внутримолекулярное С-алкилирование в результате нуклеофильного замещения, осуществляющегося посредством шестичленного циклического переноса электронов.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ջ. Վ. ԴՐՈՒՄՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԻՆԱՍՅԱՆ,

3. γ -Վհազեցած խումբ պարունակող ենամոնիակային աղերի վերախմբավորման-հեղման ու եակցիայի մեխանիզմի մասին

Համաձայն մեր կողմից առաջարկված սխեմայի վերախմբավորման-հեղման ու եակցիայի ընթացքում կատարվող C-սուկիլումը (¹⁻²) սոսկ ներմուկուլային չէ, այլ հետևանք է հիդրոքսիլ իոնների նուկլեոֆիլ-հարձակման, որին և հաջորդում է էլեկտրոնների տեղաշարժը վեցանդամանի բոլորաշրջանով (սխեմա 2)։

Հայտնի է, որ ցիկլոսկտենիլպիրոլիդինի բրոմկրոտիլատը թերմիկ վերախմբավորման չի ենթարկվում, չնայած այն հանգամանքին, որ ներմուկուլային տարածական խոչնդոտներ չկան։ Սակայն մեր սխեմայի ճշտության դեպքում կարելի էր հուսալ, որ ջրահիմնային պայմաններում այդ ուեակցիան հնարավոր կլինի իրականացնել, քանի որ հիդրոքսիլ իոններն որպես նուկլեոֆիլ ազենտներ մեծ առավելություն ունեն բրոմի իոնների նկատմամբ։ Եվ իրոք, ներկա աշխատության մեզ հաջողվեց ցույց տալ, որ ցիկլոսկտենիլպիրոլիդինի բրոմալիլատը, որն անփոփոխ է մնում նույնիսկ ջրային լուծույթում երկարատև տարացնելիս, մեծ հեշտությամբ ենթարկվում է վերախմբավորման-հեղման կայրումի հիդրոքսիդի 5% ջրային լուծույթի ազդեցությամբ, սենյակային ջերմաստիճանում (սխեմա 8)։

Այսպիսով ստացված են էքսպերիմենտալ փաստեր հօգուտ առաջարկված սխեմայի։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 6, 1334 (1960). ² А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм. ССР, т. 34, 2, 75 (1962). ³ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 34, 416 (1964). ⁴ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ДАН Арм. ССР, т. 35, 4, 173 (1962). ⁵ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН Арм. ССР, т. 36, 2, 55 (1963). ⁶ К. С. Вранноск, К. Д. Вирпилл, J. Org. Chem., 26, 3576 (1961). ⁷ А. Kirman, E. Elzik, Compt. rend., 267, с. 9, 623 (1968). ⁸ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Микасян, Известия АН. Арм. ССР, хим. науки, т. XV, № 6, 567 (1962). ⁹ G. Oritz, Lieb. Ann., 650, 122 (1961).