

УДК 547.12.72.333.526.554.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

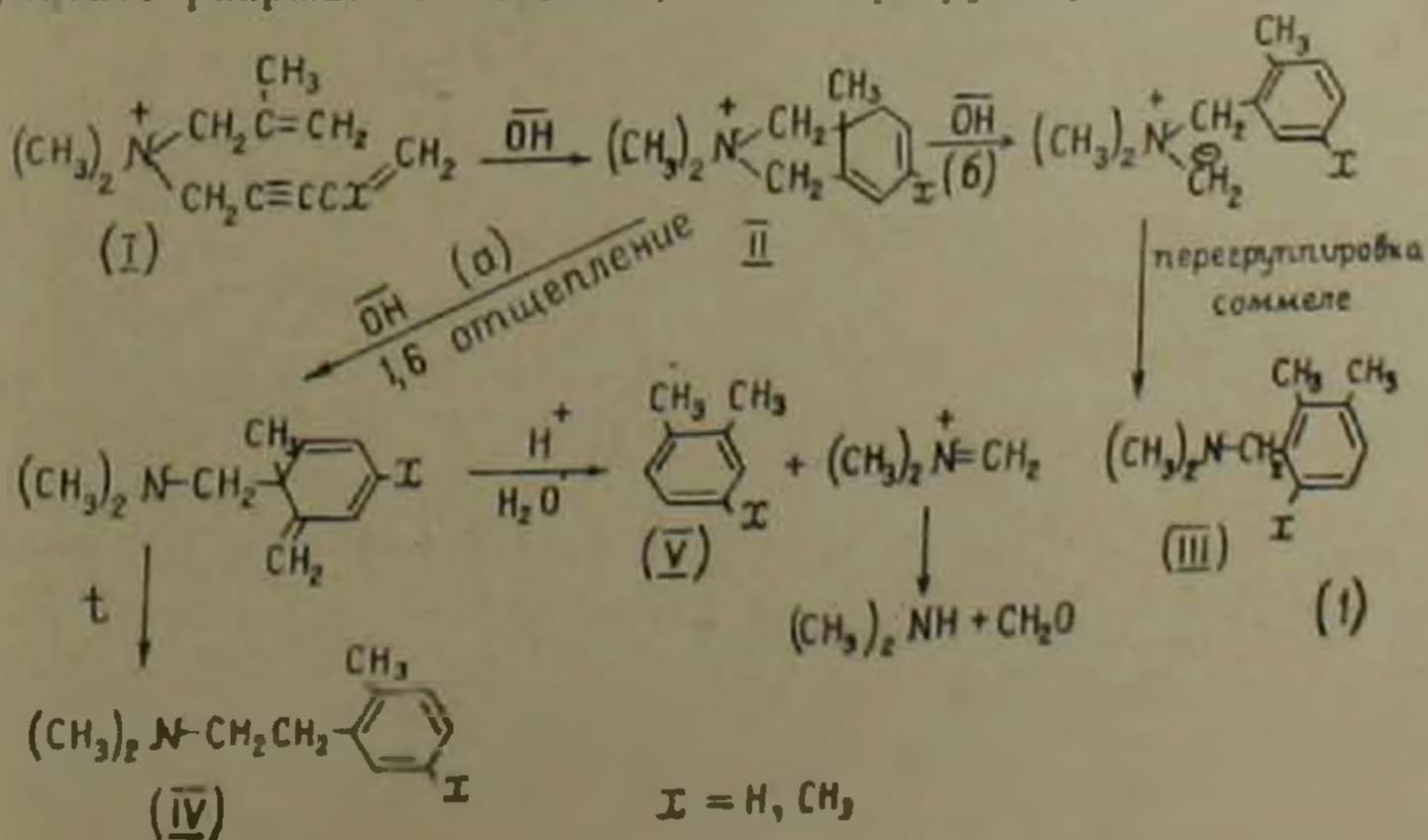
Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Л. П. Карапетян

Образование аммоний илида в результате разрыва С—С связи при щелочном расщеплении дигидроиндолиниевых солей

(Представлено 9/VII 1974)

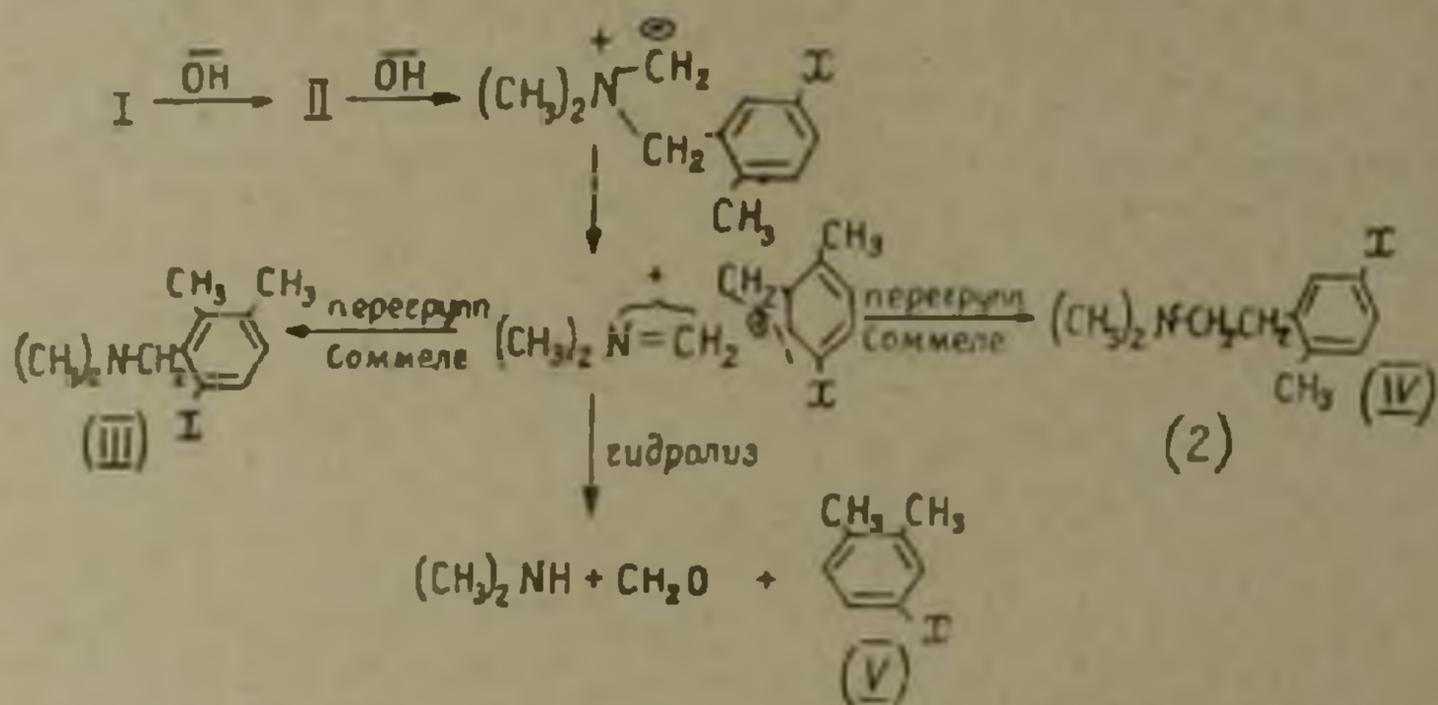
Исследовалось щелочное расщепление 2,2-диалкил-4 α -метил-4 γ , 4-дигидроиндолиниевых солей, строение которых исключает возможность ароматизации через отщепление. Получены результаты, согласующиеся с ранее высказанным предположением о промежуточном образовании илида в результате разрыва С—С связи. Показано, что в условиях не благоприятных для гидролиза, выходы продуктов перегруппировки илида повышаются. В случае солей, содержащих у азота этильную группу, наблюдается образование небольших количеств этилена, по-видимому, в результате α , β -отщепления.

Ранее показано (1), что в результате водно-щелочного расщепления диметилметаллил (3-винилпропаргил)- и (3-изопропенил)-пропаргил)-аммониевых солей (I) образуются N,N-диметилбензил-(III) и N,N-диметил- β -фенилэтил-(IV) амины, диметиламины, ароматический углеводород (V) и формальдегид. Предполагалось, что соединения эти образуются в результате дальнейших превращений промежуточно образующейся дигидроиндолиниевой соли (II) согласно схеме 2, включающей два направления реакции: (а) — образование экзометиленамина, в результате 1,6-отщепления и его превращение в IV при нагревании, и в V, под действием кислоты, (б) — образование илида в результате разрыва С—С связи, и его перегруппировка в III:



В дальнейшем было установлено, что в присутствии каталитических количеств щелочи реакцию можно остановить на стадии образования дигидроизонидолиниевой соли (II) почти с количественным выходом (2).

Однако для образования вышеперечисленных продуктов реакции может быть предложена и схема (2), включающая лишь одно направление—образование илида и его дальнейшие превращения:



Настоящее сообщение посвящено дальнейшим исследованиям в этой области на примере готовых 2,2-диалкил-4 α -метил-4 β ,4-дигидроизонидолиниевых солей VI а—г и VII а—в, полученных каталитической циклизацией соответствующих диалкилметаллил(3-винилпропаргил)- и (3-циклогексенилпропаргил)-аммониевых солей (2¹³).

Согласно литературным данным (4) для изомеризации экзометиленаминов, близких по строению с предполагаемыми согласно схеме (1), в соответствующие N,N-диалкил-3-фенилэтиламины (IV) требуется продолжительное нагревание.

С целью выбора между схемами (1) и (2) нами изучалось расщепление дигидроизонидолиниевой соли VIа в условиях исключаящих превращения экзометиленамина т. е. при низкой температуре (70° и 30°), а также без кислотной обработки продуктов реакции. Однако все наши попытки выделить, или хотя бы спектрально установить в продуктах реакции наличие экзометиленамина не привели к положительным результатам. Это дает нам основание предполагать, что при щелочном расщеплении 2,2-диалкил-4 α -метил-4 β ,4-дигидроизонидолиниевых солей, лишенных возможности ароматизации через отщепление, имеет место ароматизация циклогексидиенового кольца в результате разрыва С—С связи с образованием метиленилида, дальнейшие превращения которого и приводят к конечным продуктам реакции согласно схеме (2).

Результаты щелочного расщепления солей VI а—г и VII а—в приведены в табл. I. Там же в скобках приводятся выходы продуктов реакции солей VIа и VIб в результате расщепления под действием

Таблица 1

Результаты водно-щелочного расщепления солей VI а—г и VII а—в. В скобках приводятся выходы продуктов расщепления под действием порошка едкого кали

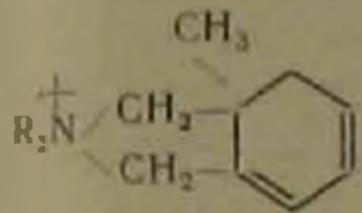
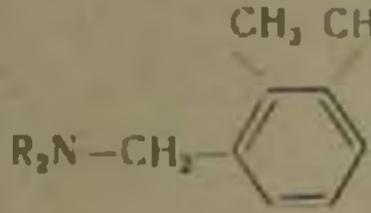
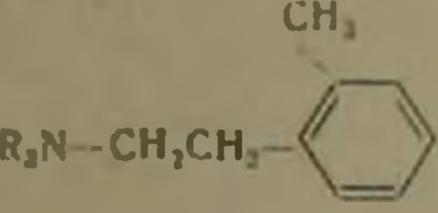
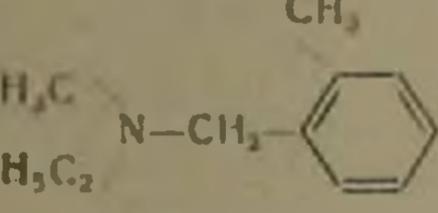
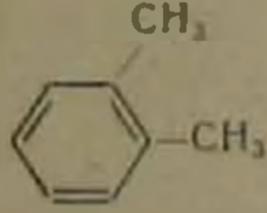
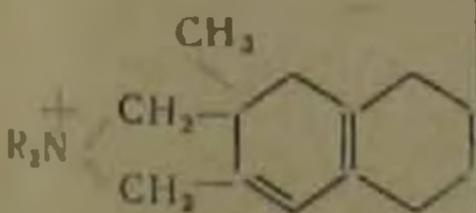
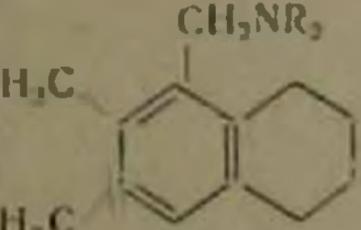
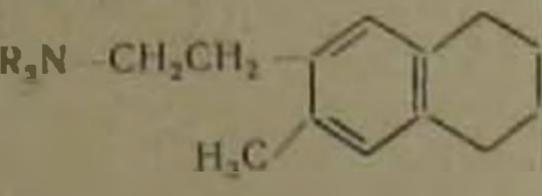
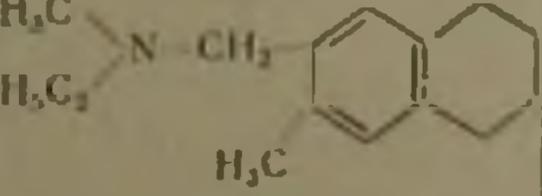
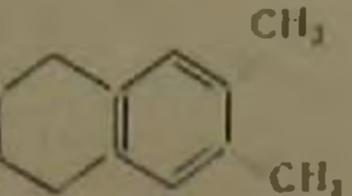
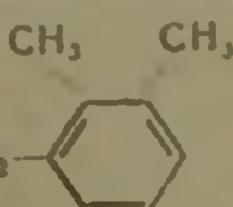
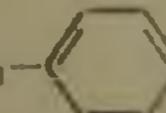
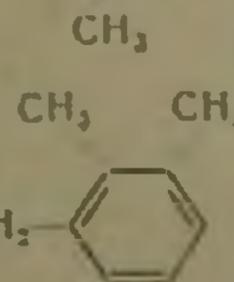
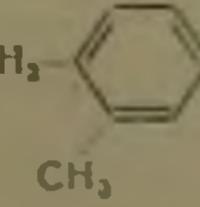
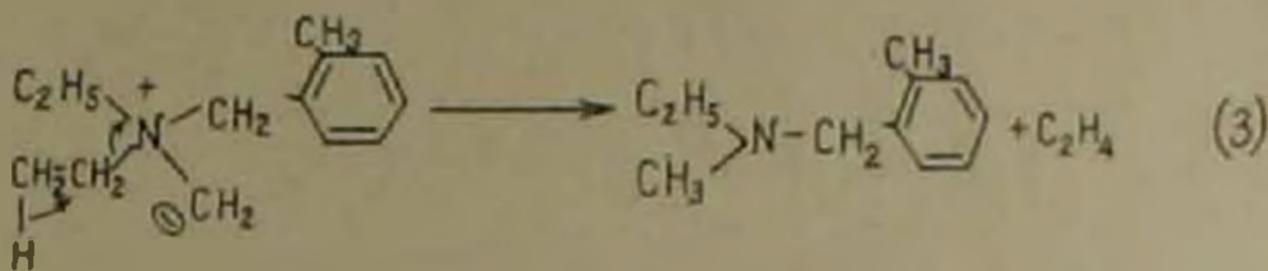
Исходная соль	Продукты расщепления	Выходы в % при R ₂ =			
		(а) (CH ₃) ₂	(б) (CH ₃) ₃	(в) (C ₂ H ₅) ₂	(г) (C ₂ H ₅ , C ₁₁ H ₇)
 (VI а-2)	 R_2N-CH_2-	17 (39)	36 (45)	38	42
	 $R_2N-CH_2CH_2-$	14 (29)	20 (29)	5	18
	 $H_3C-N-CH_2-$ H_3C_2	—	—	3	—
	R_2NH	55 (7)	18 (11)	42	27
	 CH_2O C_2H_4	60 (7)	20 (12)	37	30
	CH_2O C_2H_4	35 (качественно)	10 (качественно)	25	20
 (VII а-в)	 CH_2NR_2	45	60	60	—
	 $R_2N-CH_2CH_2-$	15	20	11	—
	 $H_3C-N-CH_2-$ H_3C_2	—	—	4	—
	R_2NH	30	15	23	—
	 CH_2O C_2H_4	30	15	20	—
	CH_2O C_2H_4	20	10	20	—

Таблица 2

Данные относительно впервые описываемых аминов

Амины	Т. кип. (Р в. м. м)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			Т. пл. ликрата
				С	Н	N		С	Н	N	
 $(CH_3)_2N-CH_2-$	135—138 (8)	0.9560	1.5280	82.70	10.01	6.86	$C_{14}H_{21}N$	82.75	10.34	6.89	172—173°
 $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-$	145—150 (15)	0.9470	1.5270	82.65	10.13	6.90	$C_{14}H_{21}N$	82.75	10.34	6.69	187—189°
 $O[(CH_3)_2N-CH_2-$	175—180 (30)	0.9682	1.5250	76.15	9.30	6.70	$C_{13}H_{19}NO$	76.09	9.25	6.83	200°
 $O[(CH_3)_2N-CH_2CH_2-$	170—173 (30)	0.9891	1.5252	76.13	9.32	6.72	$C_{13}H_{19}NO$	76.09	9.26	6.83	210°

порошка едкого кали. Как и следовало ожидать в этих условиях, неблагоприятных для гидролиза, выходы продуктов перегруппировки ильда повышаются. Соотношение продуктов перегруппировок Соммеле и Стивенса примерно сохраняется. Как видно из таблицы в случае соли VIb, содержащей этильные группы у азота, образуется небольшое количество этилена и в соответствии с этим установлено и наличие N-метил- N-этил-2-метилбензиламина, по-видимому, согласно схеме 3:



т. е. в результате α' , β -отщепления.

В табл. 2 приведены данные относительно аминов описываемых впервые.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Կ. Մ. ԹԼՄԱԶՅԱՆ,
Լ. Պ. ԿՈՐԿՆԵՅԱՆ

Ածխածին-ածխածին կապի իզման հետևանքով ամոնիում իլիդի առաջացումը դինիդրոիզոինդոլինումային աղերի հիմնային նեղման ընթացում

Ուսումնասիրվել է 2,2-դիալկիլ 4 α -մեթիլ-4 α , 4-դիհիդրոիզոինդոլինումային աղերի հիմնային նեղումը, որոնց կառուցվածքը բացառում է արոմատացումը պոկմամբ:

Ստացված արդյունքները համաձայնեցվում են նախկինում արված ենթադրության հետ, որի համաձայն, արոմատացումը կատարվում է ամոնիումիլիդի առաջացումով, ծույց է տրված, որ հիդրոլիզին շնչաստող պայմաններում, իլիդի վերախմբավորման նյութերի ներքին աճում են: Ամոնիումային կոմպլեքսում էթիլ խմբի առկայության դեպքում, նկատվում է մասամբ էթիլների առաջացում, որը ըստ էրևույթին, հետևանք է α' , β -պոկման:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԻՉՆԻՔՆԵՐ

¹ А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмалян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 21, 9, 685 (1966).
² А. Т. Бабаян, Э. С. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Эд. О. Чухаджян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 2, 119 (1970).
³ К. Ц. Тагмалян, Л. П. Карапетян, А. С. Мелик-Оганджян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 6, 493 (1974).
S. W. Kantor, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 73, 4122 (1951).