

Результаты взаимодействия солей I—VIII с эфирной суспензией метилата натрия

№ соединения	Исходная соль			Продукт реакции R' O R ₂ NCHCCH ₃	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹	Т. пл. пикрата, °C
	R ₂	X	Y					R'	C	H	N	C	H		
				CH ₂ -C=CH CH ₂ COCH ₃											
I	(CH ₃) ₂	H	H	-CH ₂ CH=CH ₂ Ia	70	68—69,15	1,4420	67,40	10,29	9,60	68,00	10,63	9,91	1640, 1725, 3080	81—82
II	(C ₂ H ₅) ₂	.	.	IIa	68	85—86/2	1,4430	71,20	10,87	8,50	71,00	11,26	8,34	1645, 1720, 3080	97—98
III	(CH ₃) ₃	.	.	IIIa	74	82—83/6	1,4720	72,87	10,92	7,94	72,92	10,49	7,73	1647, 1723, 3076	—
IV	O(CH ₂ CH ₂) ₂	.	.	IVa	60	106—107/6	1,4730	68,02	9,68	7,26	65,57	9,28	7,00	1640, 1720, 3080	—
V	(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃ -CH ₂ C=CH ₂ Va	60	92—93,20	1,4470	69,20	10,72	8,60	68,70	10,90	8,72	1643, 1725, 3082	115—116
VI	(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃ -HC-CH=CH ₂ VIa	76	58—59/5	1,4460	69,54	10,54	8,72	69,70	10,90	8,72	920, 1645, 1720, 3090	138—140
VII	(C ₂ H ₅) ₂	.	"	VIIa	80	70—71/5	1,4475	71,87	11,02	7,80	72,13	11,44	7,65	920, 1640, 1710, 3085	114—115
VIII	(CH ₃) ₂	.	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH-CH=CH ₂ VIIIa	75	116—117/4	1,5210	76,92	8,55	6,03	77,06	8,72	6,40	1590, 1640, 1710 1800, 1880, 3030, 3060	140—141

* Соли I—VII гигроскопичны.

α -Диалкиламинокетоны VIa—VIIIa, благодаря наличию в их молекулах двух асимметричных атомов углерода, представляют собой смеси диастереоизомерных форм. Об этом свидетельствуют и данные ПМР спектров.

На примере бромистого диметилаллилацетониламмония [1] изучалось влияние основания, растворителя и температуры на выход продукта стивенсовской перегруппировки (табл. 2). Так, при замене метилата натрия порошкообразным едким кали выход Ia падает с 70 до 60%. При переходе от эфирной суспензии к бензольной или диоксановой выход Ia понижается с 70 до 60 и 50%, соответственно. Особенно сильное отрицательное влияние оказывает повышение температуры реакции, приводящее к осмолению (табл. 2).

Таблица 2
Влияние растворителя и температуры
на выход продукта перегруппировки соли I
под действием метилата натрия

Растворитель	Температура реакции, °С	Выход, %
Эфир	35	70 (60*)
Бензол	35—40	60
"	70	40
Диоксан	35—40	50
"	100	23

* Под действием едкого кали.

Строение продуктов перегруппировки подтверждено ИК и ПМР спектроскопией, а чистота проверена методом ГЖХ.

Таким образом, перегруппировка Стивенса с участием ацетонильной группы может быть использована в качестве удобного препаративного метода для синтеза α -диалкиламино- γ -непредельных кетонов.

Экспериментальная часть

Общее описание. К 0,05 моля испытуемой соли добавлялась эфирная (соответственно бензольная или диоксановая) суспензия 0,1 моля метилата натрия. Реакционная колба время от времени встряхивалась и охлаждалась водой. После окончания экзотермичной реакции смесь 10—20 мин. нагревалась при 35°, затем к ней добавлялась вода. Верхний эфирный слой отделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушивались над $MgSO_4$. Перегонкой выделялись продукты реакции. Результаты приведены в табл. 1.

Индивидуальность полученных продуктов установлена ГЖХ. Хроматографирование проведено на «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, $l=1 м$, $d=6 мм$).

Для ряда соединений сняты спектры ПМР, которые приводятся.

α -Пиперидино- α -аллилацетон (IIIa). $\delta_{\gamma\text{-}(\text{CH}_2)}$ 1,28 (уширенный синглет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CO}}$ 1,94 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ и $\delta_{\alpha\text{-}(\text{CH}_2)_2}$ -группа сигналов в области 2,0—2,48, δ_{NCH_2} 2,92 (триплет с константой $J = 7,8\text{Hz}$), $\delta_{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$ -группа сигналов в области 4,61—6,0.

α -Диметиламино- α -(1-метилаллил)ацетон (VIa). $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ 0,87 и 1,02 (два дублета), $\delta_{\text{CH}_2\text{CO}}$ 1,97 и 2,06 (два синглета), $\delta_{(\text{CH}_2)_2\text{N}}$ 2,30 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2\text{N}}$ 2,60—3,01 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{-}}$ 4,70—5,20 (мультиплет), δ_{CH_2} 5,41—6,10 (мультиплет), $J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} \approx 7\text{Hz}$.

α -Диэтиламино- α -(1-метилаллил)ацетон (VIIa). $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ и $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ 0,80—1,27 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CO}}$ 1,97 и 2,07 (два синглета), $\delta_{\text{CH}_2\text{N}}$ и $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}}$ 2,36—3,72 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{-}}$ 4,73—5,16 (мультиплет), δ_{CH_2} 5,40—6,2 (мультиплет).

α -Диметиламино- α -(1-фенилаллил)ацетон (VIIIa). $\delta_{\text{CH}_2\text{CO}}$ 1,60 и 2,40 (два синглета), $\delta_{(\text{CH}_2)_2\text{N}}$ 2,20 и 2,42 (два синглета), $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}}$ 2,36—3,40—4,0 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{-}}$ 4,70—5,23 (мультиплет), δ_{CH_2} 5,46—6,56 (мультиплет), $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 7,16 и 7,20 (два синглета).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXIV. ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄ. ՉՉԳԵՑԱԾ α -ԴԻԱԼԿԻԼ-
ԱՄԻՆՈՎԵՏՈՆՆԵՐԻ ՄԻԹԵԶ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ս. Մ. ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ աջետոնիլային խմբի հետ մեկտեղ ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I—VIII) նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ եթերային միջավայրում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND
AMMONIUM COMPOUNDS

CXXIV. THE STEVENS REARRANGEMENT REACTION.
SYNTHESIS OF UNSATURATED α -DIALKYLAMINOKETONES

S. T. KOCHARIAN, V. S. VOSKANIAN, S. M. OHANJANIAN and
A. T. BABAYAN

It has been shown that in sodium methoxide ethereal solution the Stevens rearrangement reaction of ammonium salts containing allyl, 2-methylallyl, 3-methylallyl or 3-methyl-2-butenyl groups together with an acetyl group leads to the formation of unsaturated α -dialkylamino-ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *T. S. Stevens, N. W. Snedden, E. T. Sittler, T. Tomson.* J. Chem. Soc., 1930, 2119.
2. *B. J. Millard, T. S. Stevens.* J. Chem. Soc., 1963, 3397.
3. *А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян,* ДАН Арм. ССР. 62, № 3 (1976).