

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХVI. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА, СОПРОВОЖДАЮЩАЯСЯ
 ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ, ТИПА АЛЬДОЛЬНОЙ, КОНДЕНСАЦИЕЙ,
 ПРИВОДЯЩЕЙ К ПРОИЗВОДНЫМ ЦИКЛОПЕНТЕНОНА

А. Т. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН и М. А. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1977

Установлено, что стивенсовская перегруппировка аммониевых солей, содержащих наряду с ацетонильной (фенацильной) группу пропаргильного или потенциально пропаргильного типа, сопровождается внутримолекулярной, типа альдольной, конденсацией, в результате чего конечными продуктами являются 2,5-диметил-5-окси- и 2-метил-5-фенил-5-оксициклопентен-2-оны, соответственно.

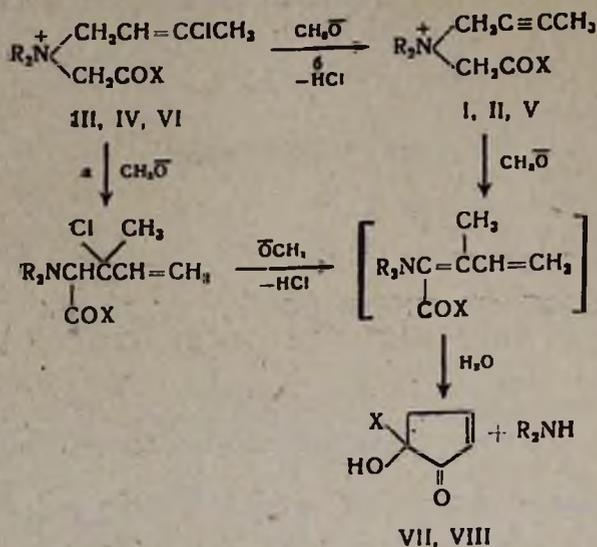
Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие ацетонильную и аллильного типа группы [1, 2], под действием эфирной суспензии алкоголя натрия или порошка едкого кали вступают в перегруппировку Стивенса с образованием ненасыщенных 2-диалкиламинокетонов.

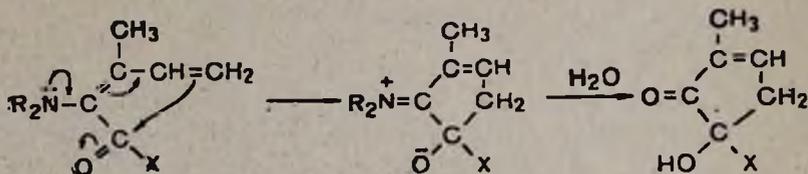
В работе [3] нами сообщалось, что в аналогичных условиях конечным продуктом превращения бромистого диметил(2-бутинил)-(I) и хлористого диметил(3-хлор-2-бутинил) (III) ацетониламмония является 2,5-диметил-5-оксициклопентен-2-он.

Настоящее сообщение посвящено дальнейшему изучению этой реакции на примере бромистых солей диэтил(2-бутинил)ацетониламмония (II), пентаметилен(3-хлор-2-бутинил)ацетониламмония (IV), диметилфенацил(2-бутинил)-(V) и (3-хлор-2-бутинил) (VI) аммония. Результаты взаимодействия солей I—VI с эфирной суспензией метилата натрия приведены в таблице.

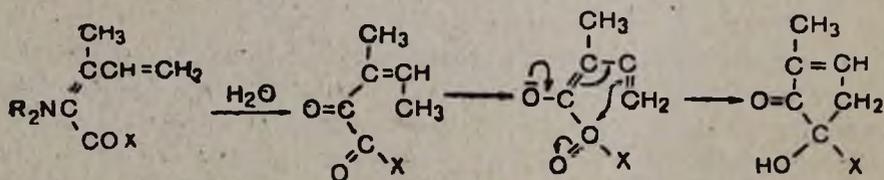
Как и следовало ожидать, безазотистым продуктом превращения солей I—IV является 2,5-диметил-5-оксициклопентен-2-он (VII). Аналогично из солей V и VI, содержащих фенацильную группу, получается 2-метил-5-фенил-5-оксициклопентен-2-он (VIII). Соли, содержащие 3-хлор-2-бутильную группу, могут подвергнуться перегруппировке как непосредственно (путь а), так и через дегидрохлорированный промежуточный аммониевый ион (путь б).



В [3] нами приводились два пути образования конечного продукта: а) через внутримолекулярную циклизацию диенового диалкиламинокетона с последующим гидролизом образовавшейся имминовой соли.



б) через гидролиз диенового диалкиламинокетона с последующей, типа альдольной, конденсацией образовавшегося дикетона.



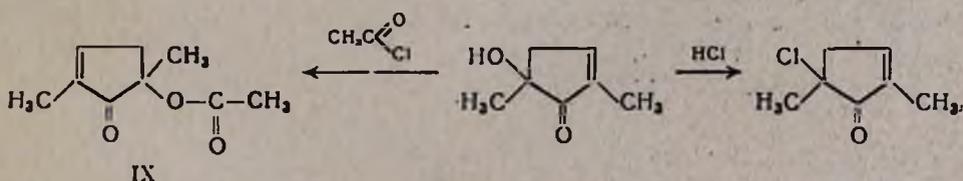
В настоящей работе установлено, что в эфирном слое реакционной смеси имеется лишь небольшое количество циклопентенона. Основная часть находится в осадке, откуда выделяется после гидролиза. Факт этот свидетельствует в пользу пути (а), включающего образование имминовой соли. Сказанное, конечно, не исключает образования циклопентенона в результате внутримолекулярной циклизации и α -дикетон-ов указанного строения.

Строение кетонов VII и VIII доказано данными ИК, ЯМР, УФ и масс-спектрологии. В ИК спектре вещества VII имеются интенсивные полосы поглощения, характерные для замещенной сопряженной двойной связи (1640), сопряженной карбонильной (1720) и гидроксильной групп (3350—3520 см^{-1}).

В ПМР спектре сигнал от метильной группы (в CH_3CH -группировке) проявляется в виде мультиплета с центром 1,65 м. д., что, вероятно, обусловлено дополнительным спин-спиновым взаимодействием этой группы и водорода у двойной связи. Сигнал от второй метильной группы проявляется в виде синглета с центром 1,15 м. д., а CH_2 -группа дает сигнал в виде мультиплета с центром 2,50 м. д. Сигнал от гидроксильной группы проявляется в виде синглета с центром при 4,19 м. д. Наконец, сигнал от CH -группы проявляется в виде мультиплета с центром 7,20 м. д.

Следует отметить, что ранее изучалась перегруппировка соли VI под действием 20% водного раствора едкого кали и продукту перегруппировки была приписана структура дикетона [5]. Повторение перегруппировки соли VI в указанных условиях показало, что в действительности образуется 2-метил-5-фенил-5-оксициклопентен-2-он (VIII), содержащий 7% примеси другого вещества (по ГЖХ), по-видимому, дикетона, о чем свидетельствуют данные ИКС этой смеси, где наряду с сильно выраженным поглощением карбонильной группы (1715 см^{-1}) имеется полоса малой интенсивности при 1655 см^{-1} , характерная для α -дикетонов.

Получены ацил- и хлорпроизводные 2,5-диметил-5-оксициклопентен-2-она согласно схеме



Экспериментальная часть

Для снятия спектров использовали ПМР спектрометры «Perkin Elmer R-12 и R-12B» (ПМР, 60 мгц), ИК спектрометр UR-20, масс-спектрометр «Varian MAT CH-8» $I=70$ эв. Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС. ГЖ хроматографирование соединений проводилось на «Хром-31» (колонка—апиезон: 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, $l=1,2$ м, $d=6$ мм).

Общее описание перегруппировки. К 0,05 моля исследуемой соли добавлялась эфирная суспензия (60—80 мл) 0,01 моля алкоголята натрия (в случае солей с 3-хлор-2-бутенильной группой 0,015 моля). Реакционная колба время от времени встряхивалась и при необходи-

мости охлаждалась водой. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась при 30—35° 10—20 мин., затем добавлялась вода. Верхний эфирный слой отделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки высушивались над $MgSO_4$ и перегонялись. После отгонки эфира перегонкой остатка выделялись продукты реакции (табл.).

Для продуктов VII и VIII приводятся спектральные данные.

2,5-Диметил-5-оксициклопентен-2-он (VII). ПМР спектр: 1,15 с

Н
|
($CH_3-C<$), 1,65 м ($CH_3-C=$), 2,50 м ($-CH_2-$), 4,19 с ($-OH$), 7,20 м
($-CH=$).

УФ спектр, n_m : λ_{max} 232, $lg \epsilon = 3,9191$. Масс-спектр (приводятся m/e , интенсивность, предполагаемое отнесение): 126, 16%, M^+ ; 125, 4%, $(M-H)^+$; 111, 17%, $(M-CH_3)^+$; 109, 8%, $(M-OH)^+$; 98, 98%, $(M-CO)^+$; 97, 11%, $(M-H-CO)^+$; 83, 15%, $(M-CH_2-CO)^+$; 58, 71%, $[CH_2=C(OH)CH_3]^+$; 55, 24%, $C_7H_9O^+$; 43, 100%, CH_3CO^+ .

2-Метил-5-фенил-5-оксициклопентен-2-он (VIII). ИК спектр, cm^{-1} : 1500, 1590, 1600 (C_6H_5); 1640, 3080 ($C=CH$); 1715 ($-C-$); 3340—3550

||
O

(OH). ПМР спектр, δ : ~1,5—1,8 м ($CH_3-C=$); 2,6—2,9 м ($-CH_2-$), 4,03 с ($-OH$); 6,9—7,3 м (C_6H_5).

Получение 2,5-диметил-5-ацетоксициклопентен-2-она (IX). Согласно прописи [6], из 2,9 г VII и эквивалентных количеств диметиланилина и хлористого ацетила в эфире получено 2,5 г (62%) IX с т. кип. 92—93°/4 мм, n_D^{20} 1,4750. Найдено %: С 63,95; Н 6,80. $C_9H_{12}O_3$. Вычислено %: С 64,29; Н 7,14. ИК спектр, cm^{-1} : 1000, 1120, 1150 ($C-O-C$),

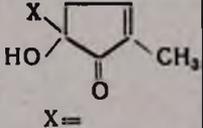
1725 ($>C=O$, $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$).

Получение 2,5-диметил-5-хлорциклопентен-2-она (X). Смесь 3 г VII и 4,5 мл 36% соляной кислоты нагревалась при 50—60° 20 мин. при перемешивании. Верхний слой отделялся, а нижний дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки высушивались над $MgSO_4$. Получено 1,6 г (50%) X с т. кип. 77—78°/13 мм, n_D^{20} 1,4920. Найдено %: С 58,42; Н 6,36; Cl 25,46. C_7H_9ClO . Вычислено %: С 58,10; Н 6,22;

Cl 25,28. ИК спектр, cm^{-1} : 1640, 3050 ($-CH=C<$), 1720 ($C=O$),

ПМР спектр: 1,57 с ($CH_3-C<$), 1,7—1,9 м ($CH_2-C=$), 2,8—3,1 м ($-CH_2$), ~7,0—7,3 м ($CH=$).

Результаты взаимодействия солей I—VI с метилатом натрия

Соединение	Исходная соль	Т. пл., °С	Продукты реакции				Найдено, %		Вычислено, %		Диаграмма, %
				Выход, %	т. кип., °С/мм	n_D^{20}	С	Н	С	Н	
I	$(CH_3)_2N^+ \begin{cases} CH_2C \equiv CCH_3 \\ CH_2COCH_3 \end{cases}$	114—115	CH ₃ *	70 (65)**	80—80,5/7	1,4878	66,53	7,99	66,60	8,00	64
II	$(C_2H_5)_2N^+ \begin{cases} CH_2C \equiv CCH_3 \\ CH_2COCH_3 \end{cases}$	107—108	"	70	80—80,5/7	1,4878	66,53	7,99	66,60	8,00	75
III	$(CH_3)_2N^+ \begin{cases} CH_2CH = CCICH_3 \\ CH_2COCH_3 \end{cases}$	—	.	55	80—80,5/7	1,4878	66,53	7,99	66,60	8,00	60
IV	$(CH_2)_5N^+ \begin{cases} CH_2CH = CCICH_3 \\ CH_2COCH_3 \end{cases}$	—	.	40	80—80,5/7	1,4878	66,53	7,99	66,60	8,00	72
V	$(CH_3)_2N^+ \begin{cases} CH_2C \equiv CCH_3 \\ CH_2COC_6H_5 \end{cases}$	120—121	C ₆ H ₅	60	137—138/7	1,5680	80,90	7,62	80,50	7,31	60
VI	$(CH_3)_2N^+ \begin{cases} CH_2CH = CCICH_3 \\ CH_2COC_6H_5 \end{cases}$	127—128	.	57 (48)***	137—138/7	1,5680	80,90	7,62	80,50	7,31	55

* 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 158—159 и 217—218°, соответственно.

** Под действием порошка едкого кали.

*** По прописи [5].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXXVI. ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱՆՄԲԱՎՈՐՈՒՄ, ՈՐՆ ՈՒՂԵԿՎՈՒՄ Է
ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԱՑԻՆ ԱՂՈՒԱՑԻՆ ՏԻՊԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՈՎ,
ԲԵՐԵԼՈՎ ՑԻԿԼՊԵՆՅԵՆՈՆԻ ԱՄԱՆՑԱԼՆԵՐԻ

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Մ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ացետոնիլ (ֆենացիլ) խմբի հետ մեկտեղ պրոպարգիլային կամ պոտենցիլ պրոպարգիլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվենսյան վերախմբավորումը ուղեկցվում է ներմուկիլոլային ալդոլային տիպի կոնդենսումով, որի արդյունքում որպես ռեակցիայի վերջնական պրոդուկտներ համապատասխանաբար ստացվում են 2,5-դիմեթիլ-5-օքսի- և 2-մեթիլ-5-ֆենիլ-5-օքսիցիկլոպենտեն-2-օնները: Ստացվում են նաև 2,5-դիմեթիլ-5-օքսիցիկլոպենտեն-2-օնի ացետիլ- և քլորաժանցյալները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXVI. A STEVENS REARRANGEMENT REACTION ACCOMPANIED
BY AN INTRAMOLECULAR ALDOL-TYPE CONDENSATION AND LEADING
TO THE FORMATION OF CYCLOPENTENONE DERIVATIVES

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

It has been shown that the Stevens rearrangement reaction of ammonium salts containing 2-butynyl or 3-chloro-2-butenyl groups, together with acetonyl(phenacyl) ones is accompanied by an intramolecular aldol-type condensation leading to the formation of cyclopentenone derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
2. В. С. Восканян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 30, 327 (1977).
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, ДАН Арм. ССР, 30, 49 (1977).
4. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
5. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, ДАН Арм. ССР, 23, 288 (1970).
6. Сянт. орг. преп., Изд. «Мир», т. 12, 1964, стр. 15.