

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952+547.333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХ. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРОДУКТА 3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ
 В ПРОДУКТ 1,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

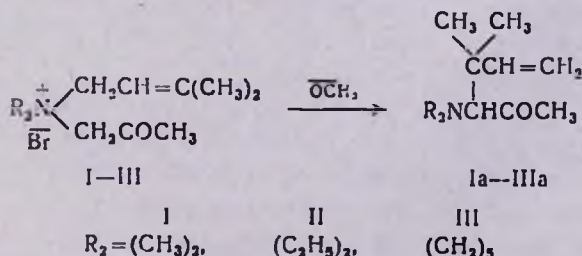
Поступило 20 X 1976

Установлено, что продукты 3,2-перегруппировки четырехзамещенного аммония, содержащего в качестве принимающей ацетонильную или карбалкоксиметильную группу, при нагревании изомеризуются в продукты 1,2-перегруппировки Стивенса.

Табл. 3, библиограф. ссылки 7.

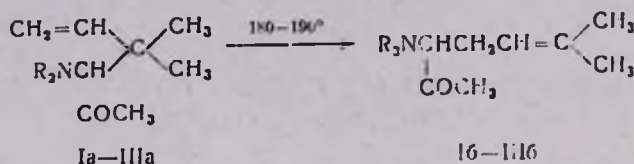
Аммониевые соли, содержащие наряду с ацетонильной [1] или карбалкоксиметильной [2] группу аллильного типа, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия или порошка едкого кали образуют продукты 3,2-перегруппировки Стивенса—ненасыщенные α -диалкиламинокетоны и эфиры α -диалкиламинокарбоновых кислот, соответственно.

Первоначальной целью исследования являлось распространение этой реакции на соли I—III, содержащие в качестве мигрирующей 3-метил-2-бутенильную группу. В результате реакции в вышеуказанных условиях были получены индивидуальные соединения, являющиеся продуктами 3,2-перегруппировки Стивенса (табл. 1). Об этом свидетельствовали данные ИК и ПМР спектроскопии, а также ГЖ хроматографии при 150°.

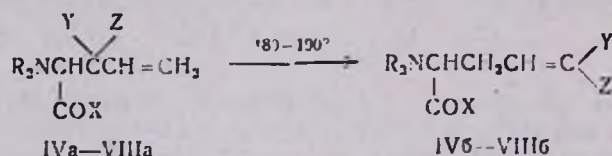


Однако ГЖХ при 170° указывала на наличие второго соединения, что свидетельствовало о термической изомеризации [3] соединений

Ia—IIIa. И действительно, после 15—20-минутного нагревания при 180—190° Ia—IIIa полностью изомеризуются в Ib—IIIb. Данные элементного анализа и молекулярного веса по титрации говорят о сохранении состава. В ИК и ПМР спектрах отсутствуют поглощения и сигналы концевой винильной группы, что свидетельствует в пользу изомеризации по схеме



Следовало ожидать, что описанные нами ранее соединения IVa—VIIIa могут претерпевать аналогичную изомеризацию. И действительно, такой переход IVa—VIIIa в IVb—VIIIb имеет место.



	R	X	Y	Z
IV	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅
V	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
VI	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃
VII	CH ₃	OCH ₃	H	C ₆ H ₅
VIII	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃

Следует отметить, что в ИК спектре соединений I—III, VI, VIII двойная связь характеризуется слабой полосой при 1660—1670 см⁻¹, частично перекрывающейся сильной полосой (1720—1735 см⁻¹), относящейся к >C=O группе. Это подтверждается данными, полученными при помощи спектров комбинационного рассеяния. В спектрах КР двойная связь характеризуется полосой средней интенсивности при 1680 см⁻¹.

В случае амина Va изомеризация происходит очень трудно*—требуется более высокая температура (200—220°) и продолжительное нагревание, приводящие к осмолению.

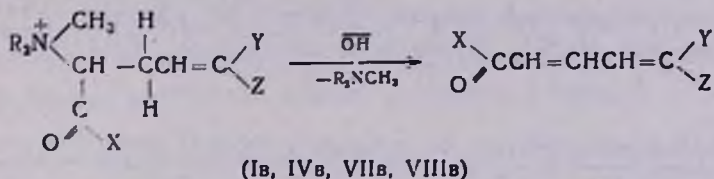
Наблюдение за ходом реакции велось при помощи хроматографирования через определенные промежутки времени.

Амины с карбалкоксиметильной группой (VIa—VIIIa) изомеризуются несравнимо труднее аминов Ia—IVa (табл. 2).

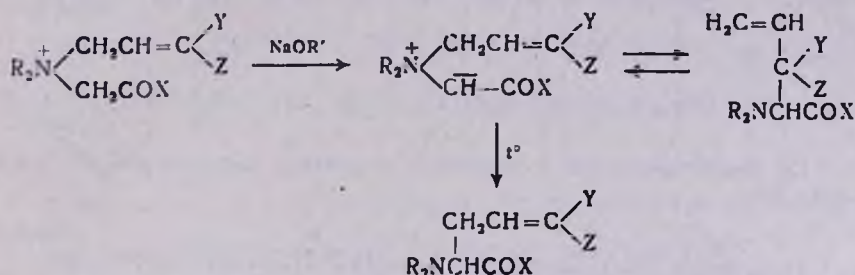
Структура продуктов термической изомеризации подтверждена образованием известных в литературе непредельных кетонов [4, 5] и

* Наличие Vb установлено лишь качественно по ГЖХ.

кислот [6, 7] в результате водно-щелочного расщепления их подметилатов Iв, IVв, VIIв и VIIIв (табл. 3).



Весьма возможно, что перегруппировка Стивенса является обратимым процессом и что продукт 3,2-перегруппировки результат кинетический, а 1,2-перегруппировки—термодинамический, поэтому при высокой температуре накапливается продукт термодинамически более выгодной реакции.



На скорость термической изомеризации определенное влияние оказывает природа алкильных групп у азота. Так, при переходе от диметильного аналога к диэтильному и пентаметиленовому изомеризация заметно ускоряется (табл. 2).

Экспериментальная часть

Для снятия спектров использовали ПМР спектрометры «Perkin-Elmer R-12 и R-12B» (ПМР, 60 мц), ИК спектрометр UR-20, КР спектрометр Coderg «РНО» с лазерным источником возбуждения. Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС.

ГЖ хроматографирование соединений проводилось на «Хром-31» (колонок—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, $l = 1,2$ м, $d = 6$ мм). ТС хроматографирование подметилатов аминов Iб, IVб, VIIб и VIIIб проводилось на пластинках «Silufol UV-254» (проявление—парами йода) с использованием системы растворителей бутиловый спирт: этиловый спирт: вода: уксусная кислота = 10:7:3:1.

Общее описание

а) *Перегруппировка.* К 0,04 моля соли добавлялось 30—40 мл эфирной суспензии 0,08 моля алкоголята натрия. Реакционная колба время от времени встряхивалась и охлаждалась водой. После оконча-

ния экзотермичной реакции смесь нагревалась 15 мин. при 30—35°, затем добавлялась вода. Верхний эфирный слой отделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушивались над $MgSO_4$. Перегонкой выделялись продукты реакции (табл. 1).

Таблица 1

Взаимодействие солей I—III с эфирной суспензией метилата натрия

Исходная соль (т. п. л., °С)	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, $см^{-1}$
					С	Н	N	С	Н	N	
I (105—106)	Ia	86	69—71/11	1,4530	71,25	11,48	8,50	71,00	11,8	8,28	1645, 1719, 30 ^а 3
II (110—112)	IIa	75	80—83/5	1,4570	72,71	12,71	7,46	73,00	12,60	7,10	1650, 1715, 3090
III (96—97)	IIIa*	86	120—125/12	1,4730	74,49	12,20	7,11	74,60	11,46	6,70	1647, 1725, 3095

* По данным ПМР, после вторичной перегонки вещество содержит ~30% вещества IIIб.

Таблица 2

Термическая изомеризация аминов Ia—IVa, VIa—VIIa при 180—190°

Исходный амин	Продукт изомеризации	Продолжительность, час	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	ИК спектр, $см^{-1}$ (КР спектр, $см^{-1}$)
Ia	Iб	0,3	90	76—77/5	1,4575	1720 (1680)
IIa	IIб	0,25	93	97—98/5	1,4592	1723 (1683)
IIIa	IIIб	0,2	95	110—111/4	1,4760	1720 (1683)
IVa	IVб	0,25	88	146—147/3	1,5420	1540, 1600, 1650, 1720, 3040, 3070, 3090
VIa	VIб*	35	60	75—76/5	1,4570	1720 (1683)
VIIa	VIIб	12	63	146—148/5	1,5375	1540, 1600, 1650, 1715, 3040, 3060, 3090
VIIIa	VIIIб	16	80	96—98/5	1,4505	1720 (1682)

* Содержит некоторое количество нами еще не идентифицированных примесей.

б) Термическая изомеризация. 0,03 моля соответствующего амина нагревалось определенное время при 180—190°, затем перегонялось (табл. 2).

в) Водно-щелочное расщепление подметилатов. Смесь 0,01 моля испытуемой соли и двойного мольного количества 20% водного раствора едкого кали нагревалась при 70—80° 0,5—1 час. Образующийся газообразный амин поглощался титрованным раствором соляной кис-

лоты. Затем реакционная смесь экстрагировалась эфиром, эфирные вытяжки высушивались над $MgSO_4$. После отгонки эфира выделялись соответствующие диеновые кетоны.

Диеновые кислоты, образующиеся в случае солей VIIв и VIIIв, выделялись из реакционной среды подкислением и экстрагированием эфиром. Общее количество аминов приведено в табл. 3.

Таблица 3

Водно-щелочное расщепление иодметилатов Ia, IVв, VIIв и VIIIв

Иодметилат (т. пл., °C)	ТСХ R_f	Выход продуктов реакции, %		Т. пл., °C	Т. пл. 2,4-динитрофенил- гидразона (с- микрбазона), °C
		аминный	неаминный		
Iв (135—136)	0,72	70	66	81—82/16*	210
IVв (113—114)	0,68	80	78	63**	(183)
VIIв (115—117)	0,75	76	71	161—165***	—
VIIIв (117—118)	0,71	86	78	101—102***	—

* Приводится т. кип. ** Из метанола. *** Из смеси вода—этанол.

Для некоторых соединений приводятся спектры ПМР.

α -Диметиламино- α -(1,1-диметилаллил)ацетон (Ia): 1,06 и 1,11 два с $[(CH_3)_2C=]$; 2,03 с (CH_3CO) ; 2,43 с $[N(CH_3)_2]$; 2,97 с (CHN) ; 4,7—5,1 м (AB-часть ABX-системы, $CH_2=$); 6,05 искаженный дд ($CH=$, X-часть ABX-системы).

α -Пиперидино- α -(1,1-диметилаллил)ацетон (IIIa): 0,93 и 0,98 два с $[(CH_3)_2C=]$; $\sim 1,2$ —1,7 м $[\beta, \gamma (CH_2)_3]$; 1,89 с (CH_3CO) ; ~ 2 —2,7 м $[\alpha (CH_2)_2]$; 2,83 с (CHN) ; 4,5—5,0 м [(AB-часть ABX-системы, $CH_2=$); 6 искаженный дд ($CH=$, X-часть ABX-системы).

α -Диметиламино- α -(3-метил-2-бутенил)ацетон (Iб): 1,6 м $[(CH_3)_2C=]$; 2,05 с (CH_3CO) ; 2,26 с $[N(CH_3)_2]$; 1,8—2,3 м (CH_2) ; 2,8 искаженный т ($J=7Hz$) (NCH); 5,10 т ($J=7Hz$, с дополнительным расщеплением) ($-CH=$).

α -Пиперидино- α -(3-метил-2-бутенил)ацетон (IIIб): 1,05—1,65 м $[\beta, \gamma (CH_2)_3, (CH_3)_2C=]$; 1,95 с (CH_3CO) ; 2,03—2,63 м $[\alpha (CH_2)_2, C-CH_2-C=]$; 2,85 искаженный т ($J \approx 7Hz$) (NCH); 4,93 т ($CH=$, $J=7Hz$, с дополнительным расщеплением).

Метилвый эфир 2-диметиламино-5-фенил-4-пентеновой кислоты (VIIб): 2,04 с $[N(CH_3)_2]$; $\sim 1,9$ —2,4 м ($CCH_2C=$); 3 искаженный т ($J=7Hz$) (NCH); 3,3 с (CH_3O) ; $\sim 5,6$ —6,5 м ($CH=CH$); 6,98 с (C_6H_5) .

Этиловый эфир 2-диэтиламино-5-метил-4-гексеновой кислоты (VIIIб) 0,94 и 1,05 два т ($\underline{CH_3CH_2N}$, $\underline{CH_3CH_2O}$); 1,5 м $[(CH_3)_2C=]$; 1,9—2,8 т ($\underline{CH_3CH_2N}$, $\underline{CCH_2C=}$); 3,20 искаженный т ($J=7Hz$) (NCH); 3,95 к ($\underline{CH_3CH_2O}$); 5,00 т ($CH=$, $J=7Hz$, с дополнительным расщеплением).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄՈՆԻՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXX. ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ 3,2-ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ
ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԻՋՈՄԵՐՈՒՄԸ 1,2-ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ

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

Ացետոնիլ խմբի հետ մեկտեղ γ , γ -դիմեթիլալիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I—III) նատրիումի մեթիլատի կամ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի եթերային սուսպենզիայի հետ փոխադրելիս ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման, բարձր ելքերով առաջացնելով չհագեցած α -դիալկիլամինակետոններ (Ia—IIIa): Վերջիններս, ինչպես նաև նախկինում մեր կողմից սինթեզված IVa, VIa—VIIa միացությունները, 180—190° տաքացնելիս ենթարկվում են ջերմային իզոմերման, առաջացնելով նոր չհագեցած α -դիալկիլամինակետոններ և էսթերներ (I6—IV6, VI6—VIII6):

Ցույց է տրված նաև, որ I6, IV6, VII6 և VIII6 ամինների յոդմեթիլատների ջրահիմնային ճեղքումը բերում է հայտնի դիենային կետոնների և թթուների:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM
COMPOUNDS

CXXX. THERMAL ISOMERIZATION OF THE STEVENS 3,2-REARRANGEMENT
PRODUCTS INTO 1,2-REARRANGEMENT PRODUCTS

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

It has been shown that the Stevens 3,2-rearrangement products undergo thermal isomerization with the formation of 1,2-rearrangement products at 180—190°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
2. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
3. R. W. Jemison, W. D. Ollis, Chem. Comm., 1969, 294.
4. P. G. Martin, Ann. chim., 4, 541 (1959).
5. R. Cornubert, H. G. Eggert, Bull. soc. chim. France, 1954, 531.
6. E. B. Reid, H. W. Sause, J. Chem. Soc., 1954, 516.
7. J. English, Jr., J. D. Gregory, Am. Chem. Soc., 69, 2123 (1947).