

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХІ. СИНТЕЗ α -ДИАЛКИЛАМИНОАРИЛ(ФУРИЛ)КЕТОНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XI 1976

В результате стивенсовской перегруппировки аммониевых солей, содержащих наряду с ацетонильной бензильную или фурфурильную группу, получен ряд непредельных α -диалкиламиноарил(фурил)кетонров.

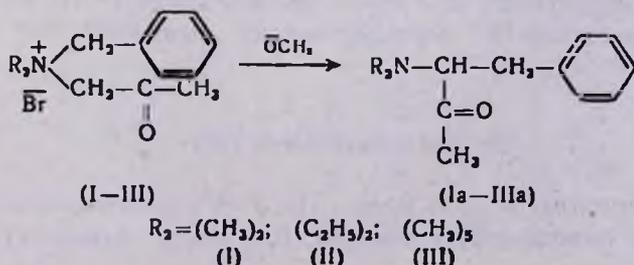
Табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее сообщалось [1, 2], что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа ацетонильную, под действием эфирной суспензии метилата натрия или порошкообразного едкого кали подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием непредельных α -диалкиламинокетонров.

Стивенс с сотр. на примере хлористых солей диметилбензилацетонил-(I) [3] и диметил- α -метилбензилацетониламмония [4] изучали способность вовлечения ацетонильной группы в перегруппировку. Однако в работе [3] выход и физико-химические константы продукта перегруппировки не приводятся. В кратком сообщении [2] нами докладывалось, что в условиях, указанных в этих работах, соль образует продукт стивенсовской перегруппировки лишь с 24—34% выходом, в то время как в условиях [1, 2] выход продукта перегруппировки составляет 70—75%.

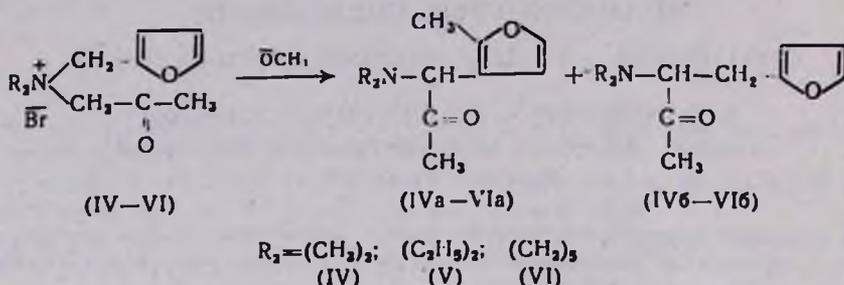
В продолжение этих исследований в перегруппировку нами вовлечены новые четвертичные аммониевые системы. Результаты перегруппировки солей I—VI приведены в табл. I. Во всех случаях ацетонильная группа участвует в перегруппировке в качестве принимающей.

Аммониевые соли I—III, содержащие бензильную группу, образуют только продукт перегруппировки Стивенса.



Следует отметить, что карбалкоксиметильные аналоги этих солей в этих же условиях образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле, соотношение которых сильно зависит от природы алкильных групп у азота [5].

Замена бензильной группы на фурфурильную приводит к резкому изменению хода реакции. В этом случае основным продуктом реакции является продукт перегруппировки Соммеле.



В зависимости от природы алкильных групп у азота процентное содержание продукта перегруппировки Стивенса в смеси составляет 5—20% (табл. 1). В случае диэтильного аналога (V) процент продукта перегруппировки Стивенса в смеси наибольший. Различие в поведении бензильной и фурфурильной групп, по-видимому, связано с различной ароматичностью бензольного и фуранового колец.

На примере соли VI изучено влияние основания, температуры и растворителя на относительные количества продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле (табл. 2). Повышение температуры приводит к увеличению относительного количества продукта стивенсовской перегруппировки в смеси.

В результате перегруппировки солей диалкилбензилацетониламмония (I—III) наряду с продуктами стивенсовской перегруппировки получается дибензил с 3—5% выходом. Строение последнего доказано встречным синтезом (т. пл. и ГЖХ). Почти с таким же выходом дибензил был выделен и при перегруппировке аналогичных систем, содержащих в качестве принимающей группы фенольную [6] или карбалкоксиметильную [5]. В работе [6] авторами установлено, что перегруппировка происходит с промежуточным образованием ион-радикальной пары. А в работе [5] в ходе реакции методом ПМР было обнаружено образование радикалов. Имея ввиду сходство строения и условия проведения перегруппировки указанных солей и солей I—III можно предположить, что механизм перегруппировки одинаков для всех этих солей.

Экспериментальная часть

Общее описание: К 0,03 моля соли I—VI добавлялось 30—40 мл эфирной (или бензольной) суспензии, 0,06 моля алкоголята натрия

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—VI с метилатом натрия в эфире при 35—40°

Исходная соль (т. пл., °С)	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, cm^{-1}	Т. пл. пикрата, °С
					С	Н	N	С	Н	N		
I (—)	Ia	75	103—104/3	1,5110	74,97	8,68	7,54	75,38	8,90	7,52	700—750, 1600, 1720, 1880, 1950, 3040	152—153
II (117—118)	IIa	87	107—108,3	1,5040	76,77	9,43	6,09	76,71	9,59	6,39	700—740, 1600, 1725, 1805, 1870, 1950, 3035	—
III (159—161)	IIIa	86	140—141/5	1,5230	77,85	9,28	6,25	77,92	9,09	6,06	700—750, 1600, 1800, 1850, 1940	—
IV (92—93)	IVa*	80	77—78/3	1,4800	66,10	7,97	7,76	66,27	8,35	7,73	735, 1530, 1580, 1620 1720, 3125	137—138
V (115—116)	Va*	84	100—101/4	1,4810	69,16	9,29	6,98	69,30	9,57	6,70	730, 1520, 1620, 1722, 3130	—
VI (158—159)	VIa*	86	117—118/4	1,4985	69,81	9,38	6,47	70,27	9,50	6,35	730, 1525, 1620, 1720, 3120	156

* Содержание IVb, Vb и VIb составляет 5, 20 и 12%, соответственно (по ГЖХ).

или порошка едкого кали. Реакционная смесь время от времени встряхивалась и охлаждалась водой. По окончании экзотермической реакции реакционная смесь нагревалась при 35—40° 15—20 мин. Затем добавлялась вода, отделялся верхний эфирный слой, нижний дважды экстрагировался эфиром. Эфирная вытяжка высушивалась над $MgSO_4$ и перегонялась. После отгонки эфира перегонкой выделялись соответствующие α -диалкиламинокетоны (табл. 1).

Таблица 2
Влияние температуры и растворителя на относительные количества продуктов VIa и VIb

Растворитель	Температура, °C	Продолжительность, час	Общий выход, %	Соотношение продуктов, %	
				VIa	VIb
эфир	10	18	70	93	—
"	30—35	0,3	86 (69)*	86 (85)	12 (15).
бензола	10	18	65	90	10
"	30—35	0,3	75	85	15
"	60—65	0,4	68	70	30

* В скобках приводятся выходы продуктов перегруппировки под действием порошкообразного едкого кали.

ГЖ хроматографирование проводилось на приборе «Хром-31» (колонка апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, $l=1,2$ м, $d=6$ мм).

Для некоторых продуктов приводятся ПМР спектры* (химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС).

α -Диметиламино- α -бензилацетон (Ia): 1,55 с (CH_2CO); 1,84 с [$(CH_2)_2N$]; 2,3—3,1 м ($CH-CH_2$); 6,8 м (C_6H_5).

α -Диметиламино- α -(2-метил-3-фурил)ацетон (IVa): 1,73 с ($CH_2C=$); 1,79 с [$(CH_2)_2N$]; 1,90 с (CH_2CO); 3,74 с (CHN); 6,05 д ($\beta-CH=$); 6,99 д ($\alpha-CH=$); $J_{CH-CH} \approx 3,2H_z$.

Смесь α -диэтиламино- α -(2-метил-3-фурил)ацетона (Va) и α -диэтиламино- α -фурфурилацетона (Vb). Va: 0,66 т (CH_2CH_2); 1,80 с ($CH_2C=$); 1,94 с (CH_2CO); $\sim 2,2$ м (CH_2CH_2); 3,93 с (CHN), 6,11 д ($\beta-CH=$); 7,00 д ($\alpha-CH=$); $J_{CH_2CH_2} \approx 8H_z$; $J_{CH-CH} \approx 2,2H_z$. Vb: 0,71 т (CH_2CH_2); 1,84 с (CH_2CO); ~ 2 м (CH_2CH_2 , CH_2CH); ~ 6 м ($\beta-CH-CH=$); ~ 7 м ($\alpha-CH_2=$).

α -Пиперидино- α -(2-метил-3-фурил)ацетон (VIa): 1,2 неразрешенный М [$\beta, \gamma-(CH_2)_6$]; 1,84 с ($CH_2C=$); 2,00 с (CH_2CO); ~ 2 м [$\alpha-(CH_2)_2$]; 3,50 с (CHN); 6,12 д ($\beta-CH=$); 7,08 д ($\alpha-CH=$); $J_{CH-CH} \approx 2,2H_z$.

* Снимались на приборе „Perkin-Elmer R-12B“ (60 μg).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXXI. α -ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆՈԱՐԻԼ(ՖՈՒՐԻԼ)ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

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

Ցույց է տրված, որ ացետոնիլ խմբի հետ մեկտեղ բենզիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I—III) նատրիումի մեթիլատի կամ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցության տակ եթերային միջավայրում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման: Նույն պայմաններում բենզիլ խմբի փոխարեն ֆուրֆուրիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (IV—VI) հիմնականում ենթարկվում են Սոմմեյի վերախմբավորման: Ստիվենսյան վերախմբավորման հարաբերական քանակությունները խառնուրդում կազմում են 5—20%: Ուսումնասիրված է շերմաստիճանի, լուծիչի և հիմքի ազդեցությունը նշված երկու պրոդակտների հարաբերական քանակությունների վրա:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND
AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXI. SYNTHESIS OF α -DIALKYLAMINOARYL(FURYL)KETONES

V. S. VOSKAMIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

Products of Stevens rearrangement have been obtained by the interaction of dialkylacetylbenzylammonium salts (I—III) with sodium methoxide or powdered potassium hydroxide in ethereal solution.

The rearrangement of dialkylacetyl-furfurylammonium salts under the same conditions leads mainly to the formation of Sommelet rearrangement products.

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. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, ДАН Арм. ССР, 46, 228 (1976).
3. T. S. Stevens, N. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Tomson, J. Chem. Soc., 1930, 2119.
4. B. J. Millard, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1963, 3397.
5. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 29, 403 (1976).
6. U. Schölkopf, U. Ludwig, G. Osterman, M. Patsch, Tetrah. lett., 1969, 3415.