

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СXLVI. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА СОЛЕЙ АММОНИЯ,
СОДЕРЖАЩИХ СПОСОБНУЮ К β -ОТЩЕПЛЕНИЮ 1-АЦИЛ-
3-АЛКЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 II 1979

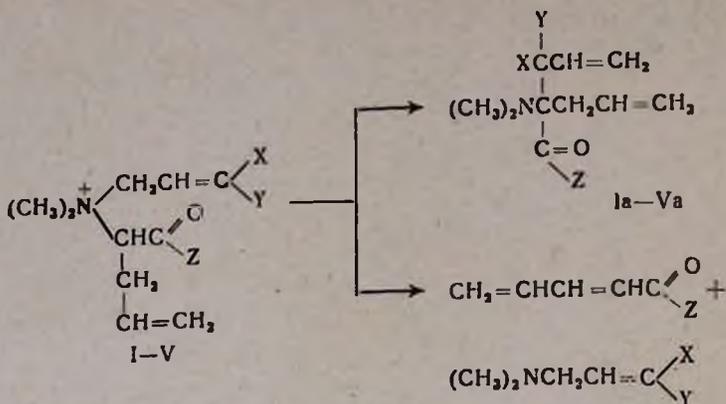
Показано, что аммониевые соли, содержащие β,γ -непредельную и способную к β -отщеплению 1-ацил-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии метилата натрия или порошка едкого кали в основном подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием непредельных α -диалкиламинокетонов с разветвленной структурой.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

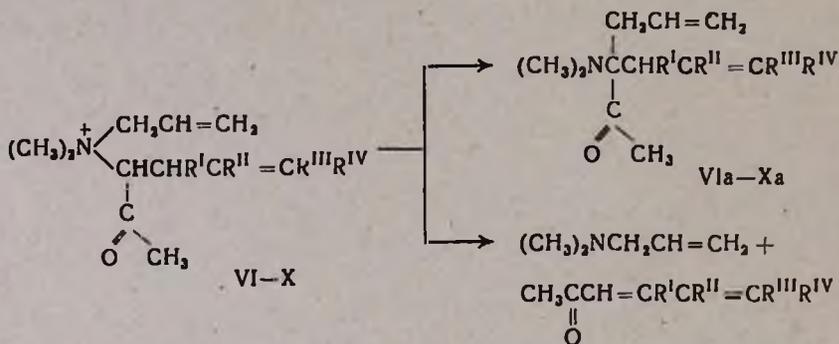
Ранее было показано, что аммониевые соли, содержащие способную к β -отщеплению 1-карбалкоксиметил-3-алкенильную группу, под действием суспензии алкоголята натрия в эфире в основном образуют продукты стивенсовской перегруппировки [1].

В настоящем сообщении приводятся результаты перегруппировки аммониевых солей I—XI, содержащих 1-ацил-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия или порошка едкого кали (табл. 1).

Согласно полученным данным, соли I—XI ведут себя аналогично своим карбалкоксиметильным аналогам [1], т. е. в указанных условиях из возможных конкурирующих реакций—стивенсовской перегруппировки и β -отщепления, в основном имеет место первая. Во всех случаях миграция группы сопровождается аллильной изомеризацией.

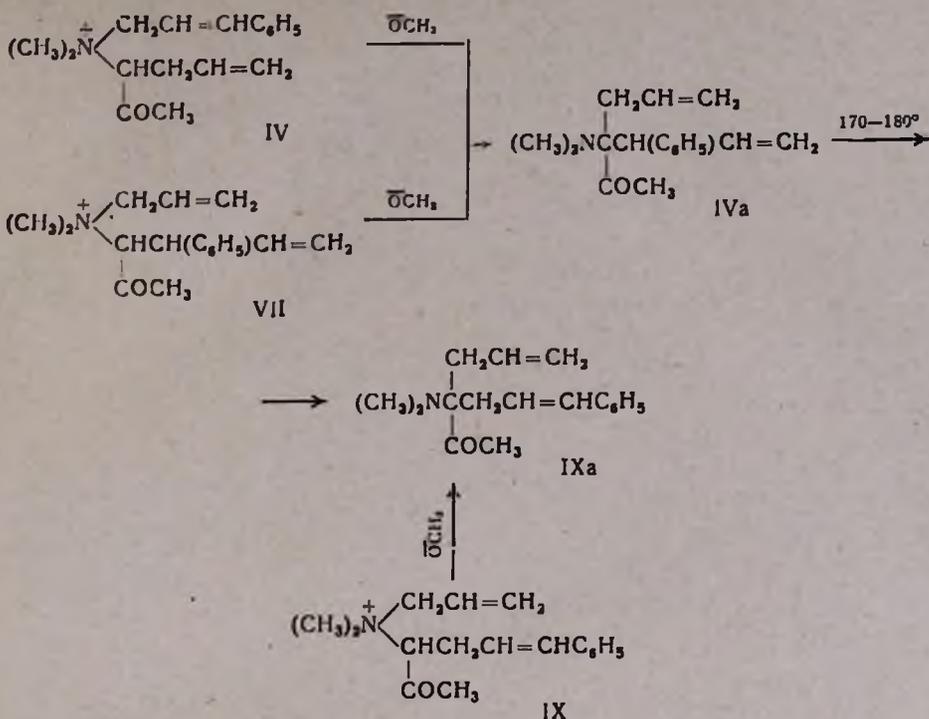


	X	Y	Z
I	H	H	CH ₃
II	H	H	C ₆ H ₅
III	H	CH ₃	CH ₃
IV	H	C ₆ H ₅	CH ₃
V	CH ₃	CH ₃	CH ₃

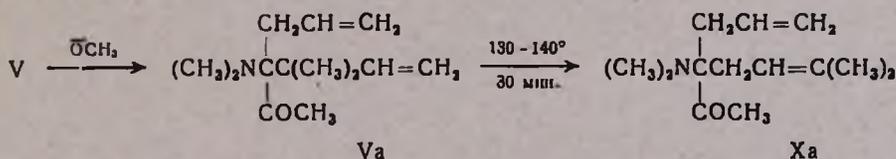


	R ^I	R ^{II}	R ^{III}	R ^{IV}
VI	CH ₃	H	H	H
VII	C ₆ H ₅	H	H	H
VIII	H	CH ₃	H	H
IX	H	H	C ₆ H ₅	H
X	H	H	CH ₃	CH ₃

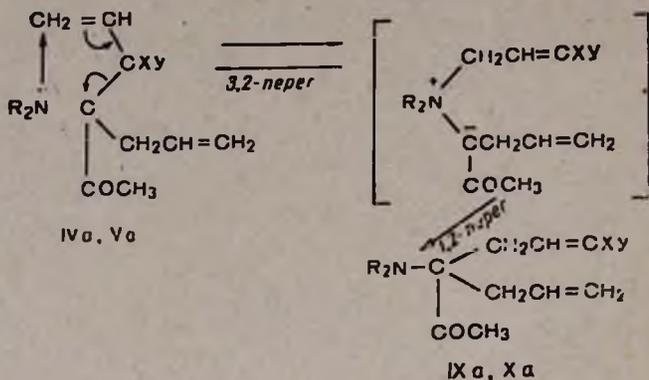
Как и следовало ожидать, в результате перегруппировки солей III и VI образуется один и тот же продукт (IIIa=VIa). Аналогично из изомерных солей IV и VII образуется также одно и то же вещество (IVa=VIIa). При 170—180° за 30 мин. вещество это полностью изомеризуется в соединение, идентичное продукту перегруппировки соли IX.



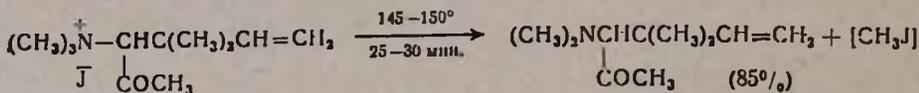
Следует отметить, что термическая изомеризация Va (продукт перегруппировки соли V) протекает намного легче, чем IVa, приводя к соединению Xa, образуемому в результате перегруппировки соли X.



По данным ПМР спектров, при перегонке (90—95°) Va почти на 70% изомеризуется в Xa. Соединения IVa и Va при ГЖХ (180 и 150°, соответственно) полностью претерпевают изомеризацию. В связи с этим строение этих продуктов и их индивидуальность установлены без предварительной перегонки данными ПМР и ТСХ. Согласно полученным данным, IVa и Va по сравнению с ранее исследованными соединениями [2, 3], не содержащими заместителя в ацетонильной группе, подвергаются термической изомеризации в сравнительно более мягких условиях. По-видимому, причину этого явления следует искать в пространственном влиянии аллильной группы, вследствие чего за счет подавления 3,2-перегруппировки увеличивается возможность 1,2-перегруппировки Стивенса по ранее предложенной схеме [3].



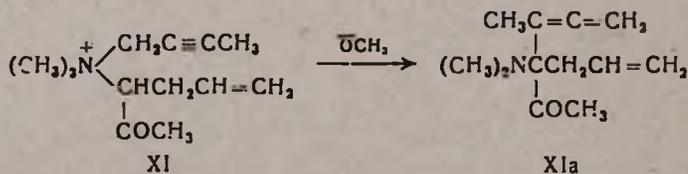
В пользу этой схемы свидетельствует и следующий факт: на примере йодметилата 3-диметиламино-4,4-диметил-5-гексен-2-она показано, что он не претерпевает изомеризации. При этом имеет место лишь термическое разложение аммониевой соли с образованием исходного аминокетона*.



Из этих данных следует, что участие электронной пары азота необходимо в процессе изомеризации.

Как видно из данных табл. 1, замена ацетонильной группы на фенацильную заметного влияния на ход перегруппировки не оказывает (соли I и II).

В качестве мигрирующей в аммониевых системах, содержащих замещенную ацетонильную группу, использована также 2-бутильная группа (табл. 1, соль XI). При действии метилата натрия соль XI подвергается 3,2-перегруппировке с образованием аминокетона алленового строения (XIa).



Установлено, что для перегруппировки в качестве основания с успехом можно использовать и эфирную суспензию порошка едкого кали (табл. 1 и 2). На примере соли I изучена также перегруппировка в спиртовой и водной средах под действием метилата натрия и гидрокси-

* Для предотвращения изомеризации образующегося аминокетона [3] разложение соли проведено в вакууме.

си калия, соответственно. В указанных условиях выход продукта перегруппировки частично понижается, а продукта β -отщепления—увеличивается (табл. 2).

Строение полученных соединений доказано методами ИК и ПМР спектроскопии, а чистота проверена по ГЖХ и ТСХ.

Экспериментальная часть

Для снятия спектров использовались ИК спектрометры UR-20 и UR-10, ПМР спектрометр «Perkin-Elmer R-12B» (ПМР, 60 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС.

ГЖХ полученных соединений проводилось на приборе «Хром-31» с катарометром (колонка—апиэзон 5%, твин 10% на целите, скорость N_2 60—80 мл/мин, $l=1,2$ м, $d=6$ мм, температура 150—190°). ТСХ проводилась на пластинках «Силуфол UV-254», подвижная фаза—эфир: хлороформ (4 : 1—6 : 1).

Общее описание. К 0,03—0,05 моля соли в 30—40 мл эфира добавлялось двойное мольное количество метилата натрия*. Реакционная колба время от времени встряхивалась и охлаждалась. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась 10—15 мин. при 30—35°, затем добавлялась вода. Эфирный слой отделялся, нижний экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты реакции** (табл. 1).

Продукты расщепления—диметилаллил- и диметил-2-бутиламины (7—15%), идентифицировались по ГЖХ сравнением с известными образцами. Соответствующие неаминные продукты не удалось выделить, по-видимому, из-за легкого осмоления полученных диеновых кетонов.

Перегруппировка бромистого диметилаллил(1-ацетил-2-фенил-3-бутил)аммония (VII). з Опыт проведен аналогично общему описанию. Остаток, полученный из 5,5 г (0,0162 моля) соли VII и 0,032 моля метилата натрия, после отгонки эфира выдерживался в течение часа в вакууме (1 мм рт. ст.) при 60—70°. Получено 2,6 г (62,5%) 3-фенил-4-диметиламино-4-ацетил-1,6-гептадиена (VIIa). Найдено %: С 79,62; Н 9,27; N 5,14. $C_{17}H_{23}NO$. Вычислено %: С 79,33; Н 9,04; N 5,44. Спектр ПМР: $\delta=1,84$ с (CH_3CO); $\sim 2,3$ — $2,7$ м (2H, $-CH_2-$); 2,44 с [$N(CH_3)_2$]; 3,95—4,15 д. т. ($-PhCH$); $\sim 4,8$ — $5,4$ м (4H, $CH_2=$); $\sim 5,6$ — $6,8$ м (2H, $CH=$), $\sim 7,1$ — $7,5$ м (C_6H_5).

б) Опыт проведен аналогично общему описанию с той лишь разницей, что после отгонки эфира остаток в течение получаса нагревался при 170—180°, затем перегонялся. Из 10,3 г (0,0296 моля) соли VII и 0,06 моля метилата натрия получено 4,3 г (57%) 1-фенил-4-ацетилдиметиламино-1,6-гептадиена, т. кип. 160—163°/4 мм, n_D^{20} 1,5460 (табл. 1).

* Для начала реакции иногда добавлялось несколько капель метанола.

** Аналогичным образом осуществляется перегруппировка и под действием эфирной суспензии гидроксида калия.

Таблица 1

Результаты перегруппировки солей I—XI под действием эфирной суспензии метилата натрия (порошка едкого кали)

Исходная соль	Продукт перегруппировки $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$			Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см^{-1}
	X	R	соединение				C	H	N	C	H	N	
I	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Ia	73 (65)	77/3	1,4700	72,61	10,52	8,10	72,86	10,58	7,72	920, 970, 1645, 1715, 3085
II	C_6H_5	.	IIa	58	126—129/3	1,5380	78,43	8,88	5,93	78,63	9,09	5,72	920, 970, 1005, 1600, 1645, 1690, 3085
III	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	IIIa	70	81—83/6	1,4840	73,79	10,72	7,50	73,77	10,85	7,17	920, 970, 1640, 1705, 3083
IV	.	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2$	IVa	66	—	—	79,62	9,27	5,14	79,33	9,04	5,44	920, 970, 1005, 1605, 1640, 1715, 3090
V	.	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Va	54	—	—	74,77	11,35	6,79	74,57	11,09	6,69	915, 970, 1637, 1710, 3083
VI	.	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	VIa	66 (58)	81—83/6	1,4840	73,79	10,72	7,50	73,77	10,85	7,17	920, 970, 1640, 1705, 3083
VII	.	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2$	VIIa	53	—	—	79,62	9,27	5,14	79,33	9,04	5,44	920, 970, 1005, 1640, 1715, 3090
VIII	.	$\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3	VIIIa	69	86—87/4	1,4800	73,29	11,03	7,32	73,77	10,85	7,17	920, 1005, 1645, 1715, 3085
IX	.	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	IXa	63	162—165/3	1,5470	79,37	9,01	5,72	79,33	9,04	5,44	920, 970, 1005, 1600, 1650, 1700, 3085
X	.	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Xa	78 (64)	90—91/3	1,4790	74,69	11,24	6,81	74,57	11,09	6,69	920, 970, 1005, 1640, 1672, 1710, 3080
XI	.	$\text{CH}_3\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	XIa	66	100—102/6	1,5018	75,55	10,26	7,51	75,32	10,03	7,32	915, 970, 1640, 1715, 1935, 3085

Спектр ПМР: $\delta=2,07$ с (CH_3CO); $2,33$ с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; $\sim 2,2-2,6$ м (4Н, $-\text{CH}_2-$); $\sim 4,8-5,3$ м (2Н, $\text{CH}_2=$); $\sim 4,8-5,4$ м (4Н, $\text{CH}_2=$); $\sim 7,0-7,3$ м (C_6H_5).

Таблица 2

Влияние основания и растворителя на выход продукта перегруппировки соли I

Основание	Растворитель	Продукты реакции	
		выход продукта стивенсовской перегруппировки, %	выход продукта β -отщепления—диметилаллиламин, %
CH_3ONa	Эфир	73	5
	Метанол	62	11
KOH	Эфир	65	10
	Вода	56	16

Перегруппировка хлористого диметил-3-метил-2-бутенил(1-ацетил-3-бутенил)аммония (V). а) Опыт проведен аналогично пункту (а) предыдущего опыта. Из 6,7 г (0,027 моля) соли V и 0,054 моля метилата натрия получено 3,1 г (54,8%) 3,3-диметил-4-ацетил-4-диметиламино-1,6-гептатриена (Va). Найдено %: С 74,22; Н 10,78; N 6,27. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено %: С 74,57; Н 11,09; N 6,69. ИК спектр, см^{-1} : 1637, 3085, 915, 970 (несопряженная винильная группа), 1710 (карб. группа). Спектр ПМР: $\delta=1,02$ с [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$]; $2,10$ с (CH_3CO); $2,45$ с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; $\sim 2,2-2,7$ м ($-\text{CH}_2-$); $\sim 4,8-5,3$ м (4Н, $\text{CH}_2=$); $\sim 5,5-6,7$ м (2Н, $\text{CH}=\text{}$).

б) Опыт проведен аналогично пункту (б) предыдущего опыта. Из 4,9 г (0,02 моля) соли V и 0,04 моля метилата натрия получено 2,3 г (54%) 1-метил-5-ацетил-5-диметиламино-2,7-октадиена (Ха), т. кип. $90-92^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4790 (табл. 1). Спектр ПМР: $\delta=$ $\sim 1,5-1,8$ м ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); $1,83$ с (CH_3CO); $\sim 2,1-2,5$ м (4Н, $-\text{CH}_2-$); $2,32$ с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; $\sim 4,7-5,2$ м (2Н, $\text{CH}_2=$); $\sim 5,5-6,2$ м (2Н, $\text{CH}=\text{}$).

Перегруппировка бромистого диметилаллил(1-ацетил-3-бутенил)аммония (I). а) Под действием спиртового раствора метилата натрия. К 5 г (0,018 моля) соли I добавлялось 0,036 моля метилата натрия в 10 мл метанола. После окончания слабой экзотермической реакции ($28-30^\circ$) смесь в течение часа оставлялась при комнатной температуре, затем добавлялось 50 мл эфира и 10 мл воды. Эфирный слой выделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Присоединенные эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния и перегонялись. Получено 2,2 г (62%) 4-ацетил-4-диметиламино-1,6-гептатриена (Ia), т. кип. $77-78^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4730 (табл. 1 и 2).

В водном слое и эфирном отгоне титрованием установлено образование 0,00192 моля (11%) диметилаллиламина (идентифицирован сравнением с известным образцом по ГЖХ).

б) Под действием водного раствора едкого кали. К 5 г (0,018 моля) соли I добавлялся мольный избыток 20% водного раствора едкого ка-

ли. После окончания слабой экзотермической реакции (25—30°) смесь в течение часа оставалась при комнатной температуре, затем экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался над сульфатом магния. После отгонки эфира перегонкой остатка получено 1,9 г (54%) Ia; т. кип. 80—81°/5 мм, n_D^{20} 1,4727. В водном слое и эфирном отгоне титрованием установлено образование 0,00289 моля (16%) диметилал-ламины.

Термическое разложение йодметилата 3-диметиламино-4,4-диметил-5-гексен-2-она. 3,1 г (0,01 моля) испытуемой соли нагревалось в вакууме на песочной бане при 145—150°. В течение 25—30 мин. перегонкой выделено 0,92 г (85%) 3-диметиламино-4,4-диметил-5-гексен-2-она, т. кип. 67—68°/9 мм, n_D^{20} 1,4560 [3], который идентифицирован сравнением с известным образцом по ГЖХ. Спектры ПМР соединений Ia, IIIa и XIa (табл. 1) приводятся ниже. Ia, $\delta=1,9$ с (CH₃CO); 2,17 с [N(CH₃)₂]; ~2,0—2,4 м (4H, —C—CH₂—C—); ~4,6—5,1 м (4H, CH₂=); ~5,3—6,0 м (2H, CH=). IIIa, $\delta=0,65$ и 0,77 два д (CH₃—C); 1,75 и 1,83 два с (CH₃CO); 2,13 с [N(CH₃)₂]; ~2,0—2,7 м (>CH— и —C—CH₂—C—); ~4,5—5,0 м (4H, CH₂); ~5,2—6,3 м (2H, CH=). XIa, $\delta=9,60$ м (CH₃—C=); 2,02 с (CH₃CO); 2,26 с [N(CH₃)₂]; ~2,4—2,8 м (—CH₂—); ~4,6—4,8 м (CH₂=C=); ~4,7—5,2 м (CH₂=); ~5,4—6,1 м (CH=).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLVI. β -ԳՈԿՄԱՆ ԸՆԴՈՒՆԱԿ 1-ԱՑԻԼ-3-ԱԼԿԵՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՈՒՄ

Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Տ. ԹՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ շահագեցած խմբի հետ մեկտեղ β -պոկման ընդունակ 1-ացիլ-3-ալկենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի մեթիլատի կամ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ եթերային միջավայրում հիմնականում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման՝ առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով շահագեցած α -դիալկիլամինոկիտոններ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLVI. THE STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS
CONTAINING 1-ACYL-3-ALKENYL GROUPS CAPABLE OF β -ELIMINATION

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

It has been shown that ammonium salts containing together with β , γ -unsaturated groups 1-acyl-3-alkenyl ones capable of β -elimination

undergo mainly a Stevens rearrangement with the formation of branched α -dialkylamino ketones under the action of ethereal sodium alcoholate or potassium hydroxide powder.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 31, 833 (1978).
2. R. W. Lemson, W. D. Ollis, Chem. Comm. 1969, 295.
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 30, 233 (1977).