

certain cases cross linear copolymers have been proved to be good catalysts in the alkylation of phenol.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
2. Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мацолян, Арм. хим. ж., 24, 451 (1971).
3. А. Т. Мкртчян, Г. А. Жамкоян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 27, 976 (1974).
4. Б. А. Зайцев, ВМС, А9, 1802 (1967).
5. S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., 98, 6270 (1976).
6. S. L. Regen, J. Org. Chem., 42, 875 (1977).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 644—648 (1982 г.)

УДК 542.924+547.333'4+547.384

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXII. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА И СОММЕЛЕ

Т. Л. РАЗИНА, С. М. ОГАНДЖАНЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

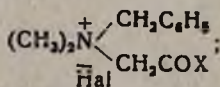
Поступило 31 VII 1981

Изучено влияние растворителя, температуры реакции и структуры аммониевого комплекса на перегруппировки Стивенса и Соммеле, а также на 1,2- и 3,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с бензильной или пропаргильной карбалкоксиметильную или ацетонильную группу. Показано, что повышение полярности растворителя и понижение температуры способствуют перегруппировке Соммеле и 3,2-перегруппировке Стивенса и, наоборот, понижение полярности растворителя, повышение температуры и увеличение размера групп у азота—1,2-перегруппировке Стивенса.

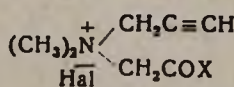
Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Нами было показано, что аммониевые соли, содержащие наряду с карбалкоксиметильной бензильную группу, под действием алколютов натрия в эфире (бензоле) образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле [1]. В тех же условиях аммониевые соли, содержащие γ -замещенные β,γ -непредельные группы, образуют только продукты 3,2-перегруппировки Стивенса, за исключением хлористого диметилпропаргилкарбметоксимиламмония, приводящего к смеси продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса [2, 3].

В продолжение этих исследований изучено влияние биполярных растворителей, структуры аммониевого комплекса и температуры реакции на названные перегруппировки. В качестве объекта исследования выбраны аммониевые соли I—VI. Результаты приведены в табл. 1 и 2.



I—IV



V, VI

I
X=OCH₃
Hal=Cl

II
OC₂H₅
Cl

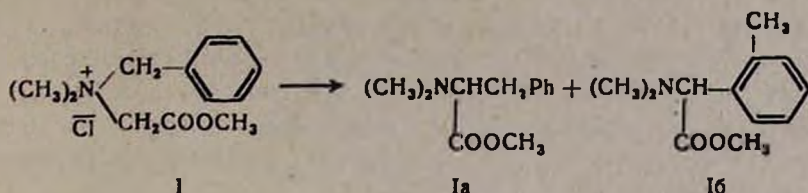
III
OC₄H₉
Cl

IV
CH₃
Br

V
OCH₃
Br

VI
OC₄H₉
Cl

Влияние биполярных растворителей на соотношение продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле изучено на примере соли I.



В качестве растворителей использованы диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), гексаметиленфосфотриамид (ГМФТА). Как и следовало ожидать [4, 5], биполярные растворители сильно опосредствуют образованию продукта перегруппировки Соммеле. Так, при замене бензола на ДМСО, ДМФА или ГМФТА соотношение продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле обратное (табл. 1, оп. 1—5).

Таблица 1

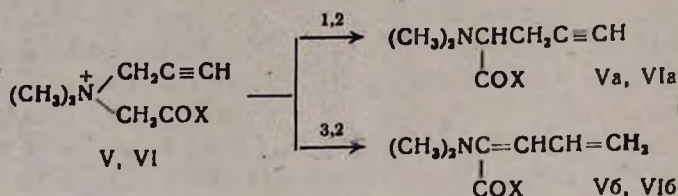
Влияние различных факторов на перегруппировку Стивенса и Соммеле солей I—IV

№ опыта	Исходная соль	Основание	Растворитель	Температура, °C	Процентное соотношение продуктов перегруппир.		Общий выход, %
					Стивенса Ia—Va	Соммеле Ib—Vb	
1	I	CH ₃ ONa	бензол	30—35	80	20	68
2		CH ₃ ONa	эфир	30—35	54	46	75
3		CH ₃ ONa	ДМСО	30—35	25	75	62
4		CH ₃ ONa	ДМФА	30—35	22	78	65
5		CH ₃ ONa	ГМФТА	30—35	24	76	70
6		CH ₃ ONa	ДМСО	15—20	15	85	58
7		CH ₃ ONa	ДМФА	15—20	12	88	57
8		CH ₃ ONa	ГМФТА	15—20	10	90	71
9	II	C ₃ H ₇ ONa	эфир	30—35	60	40	71
10		C ₃ H ₇ ONa	бензол	30—35	87	13	63
11		C ₃ H ₇ ONa	ДМСО	20—25	34	66	65
12	III	C ₄ H ₉ ONa	эфир	30—35	75	25	68
13		C ₄ H ₉ ONa	бензол	30—35	95	5	67
14		C ₄ H ₉ ONa	бензол	78—80	98	2	65
15	IV	CH ₃ ONa	эфир	30—35	100	0	75
16		CH ₃ ONa	ДМФА	30—35	100	0	50

Понижение температуры реакции также приводит к увеличению относительного количества продукта перегруппировки Соммеле (Ib) в смеси. Относительное количество продукта стивенсовской перегруппировки в смеси увеличивается при увеличении размера принимающей группы (сравн. оп. 1, 2 с 9, 10, 12, 13).

Известно, что соль IV, сочетающая бензильную и ацетонильную группы, в эфире образует только продукт перегруппировки Стивенса [6]. Можно было ожидать, что биполярные растворители, способствующие перегруппировке Соммеле, могут изменить ход реакции. Однако опыты, проведенные в ДМФА, показали, что и в этом случае образуется исключительно продукт перегруппировки Стивенса (табл. 1).

Влияние температуры, объема принимающей группы и природы растворителя на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса изучено на примере солей V и VI (табл. 2).



Показано, что в этом случае сохраняются почти те же закономерности, что и для солей I—III, т. е. биполярные растворители в большей степени способствуют 3,2-перегруппировке Стивенса, а повышение температуры и, особенно, замена карбметоксиметильной группы в соли V на карббутоксиметильную (соль VI) приводят к увеличению доли продукта 1,2-перегруппировки.

Таблица 2

Влияние различных факторов на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса солей V и VI

Исходная соль	Основание	Растворитель	Температура, °C	Процентное соотношение продуктов перегруппир.		Общий выход, %
				1,2-	3,2-	
V	CH ₃ ONa	бензол	30—35	50	50	65
	CH ₃ ONa	эфир	30—35	30	70	70
	CH ₃ ONa	ДМСО	50—55	10	90	50
	CH ₃ ONa	ДМСО	20—25	2	98	57
VI	C ₄ H ₉ ONa	эфир	30—35	85	15	59
	C ₄ H ₉ ONa	бензол	30—35	90	10	61
	C ₄ H ₉ ONa	бензол	50—55	97	3	60

Строение вновь синтезированных соединений доказано данными ИК и ПМР спектров, а чистота и соотношение всех изученных продуктов проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% (или апиезон 15%) на хроматоне N—AW—HMDS (0,125—0,160 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 150—220°, l=2,4 м, d=6 мм. ИК спектры

соединений сняты на спектрометрах UR—10 и UR—20, спектр ПМР—в растворе CCl_4 на спектрометре «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц.

Общее описание. а) К 0,03—0,06 моля алкоголята натрия в 30—40 мл растворителя добавили 0,015—0,03 моля испытуемой соли. Реакционную колбу время от времени встряхивали и охлаждали водой. После окончания экзотермической реакции добавили эфир и воду; эфирный слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром. Хроматографированием эфирных вытяжек определяли процентное соотношение продуктов реакции. Эфирный слой подкисляли 10% соляной кислотой. Верхний слой отделили. После выпаривания эфира получено 3—8% дибензола*, т. пл. 52° (из этанола). К водной части добавили эфир и поташ. Эфирный слой отделили и после высушивания над сульфатом магния перегонкой выделили продукты перегруппировки (табл. 1—3).

Таблица 3

Физико-химические характеристики вновь синтезированных соединений

Исходная соль (т. пл., $^\circ\text{C}$)	Hal, %		Продукты перегонки	Выход, %	Т. кип., $^\circ\text{C}$, 4 мм	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см^{-1}
	найденно	вычислено				С	Н	N	С	Н	N	
II (93—95)	13,40	13,07	IIa + IIб	71	122—125	71,15	9,20	6,20	71,49	8,94	5,95	1605, 1745, 1820, 3020, 3060, 3085,
III (118—120)	12,14	12,41	IIIa	65	137—139	72,60	9,06	5,90	72,28	9,25	5,62	1610, 1740, 1810, 3025, 3065
VI (—)	14,83	15,18	VIa**	60	95—96	67,40	9,51	6,80	67,00	9,64	7,11	1735, 2170, 3300

* В случае солей I—IV, ** pD^{20} 1,4715.

Ниже приводятся ПМР спектры соединений (IIa+IIб) и IIIa, м. д. IIa: $\sim 0,7$ — $1,6$ м (CH_2CH_2), 2,40 с $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, $\sim 2,7$ — $3,6$ м (CH_2CH), 3,94 т (OCH_2), $\sim 7,0$ — $7,3$ м (C_6H_5). IIб: $\sim 0,7$ — $1,6$ м (CH_2CH_2), 2,17 с (CH_2Ar), 2,43 с $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, 3,97 т (OCH_2), 4,12 с (NCH), $\sim 7,0$ — $7,3$ м (C_6H_5). IIIa: 0,7— $1,7$ м ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,20 с $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, $\sim 2,7$ — $3,6$ м (CH_2CH), 3,95 т (OCH_2), 7,18 с (C_6H_5).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXII. ՏԱՐԲԵՐ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ԵՎ ՍՈՄԵԼԵԻ
ՎԵՐԱԵՄԱՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ՎՐԱ

Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ, Ս. Մ. ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ս. Յ. ՔՈԶՄԱՐՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծիչի, ջերմաստիճանի և ամոնիումային աղի կա-
ռուցվածքի ազդեցությունը Ստիվենսի և Սոմելեի վերախմբավորումների

վրա: Ցույց է տրված, որ բեռացված լուծիչները և ցածր ջերմաստիճանները նպաստում են Ստիվենսյան 1,2- ու 3,2- և Սմիլիի վերախմբավորումներին, իսկ բարձր ջերմաստիճանները և աղում ընդունող խմբի չափսերի մեծացումը՝ Ստիվենսյան 1,2-վերախմբավորմանը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXII. THE EFFECT OF VARIOUS FACTORS ON THE STEVENS AND SOMMELET REARRANGEMENTS

T. L. RAZINA, S. M. OGANJANIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The influence of solvent, temperature and structure of ammonium salts on the Stevens and Sommelet rearrangements, as well as upon the 1,2 and 3,2-Stevens rearrangements has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
2. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
3. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
4. Organic reactions, v. 18, p. 403, N.-Y., 1970.
5. B. S. Thyagarajan, Mechanisms of molecular migrations, v. 3, N. Y., 1971, p. 297.
6. В. С. Восканян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 30, 327 (1977).
7. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, ЖОХ, 16, 859 (1946).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 648—651 (1982 г.)

УДК 547.322

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНОЛАМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. БАБАХАНИЯН, К. А. МАРТИРОСЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VIII 1981

Синтезирован ряд новых третичных аминоспиртов и четвертичных аммониевых соединений, содержащих 3(2,3)-хлор(дихлор)-4-арил-2-бутенильную группу.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

В ранее опубликованных сообщениях [1, 2] нами в качестве исходных веществ для синтеза вторичных и третичных N-замещенных аминоспиртов использовались продукты галогенирования 2-хлор-, 2,3-дихлор-1,3-бутадиенов [3, 4], а также 1,3-дихлор-2-бутен.

В настоящей работе описывается синтез новых третичных аминоспиртов и аммониевых соединений. В результате взаимодействия 1-арил-2,4-дихлор-, 1-арил-2,3,4-трихлор- и 1,3-дихлор-2-бутенов с N-этил-этанол амином получены с удовлетворительными выходами соответствующие третичные эминоспирты: