

1. Kunstaff. Rundschau, 12, 9 (1965).
2. В. П. Куколев, К. А. Кургиян, Дж. А. Маркарян, Р. А. Меликян, Г. А. Чухаджян, Э. К. Эвоян, Сб. рефератов по НИР и ОКР, № 16, 1976, Химия и химическая промышленность.
3. Пат. США, 2391827 от 25.12.45.
4. Н. Tomlnaga, Kagyo Kagaku Zasshi, 74 (2), 199 (1971).
5. W. Klading, H. Noller, J. Catal., 29, 385 (1973).

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 310— (1982 г.).

УДК 542.921+547.33.34+457.435

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СLV. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА С УЧАСТИЕМ α -МЕТИЛАЦЕТОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 II 1981

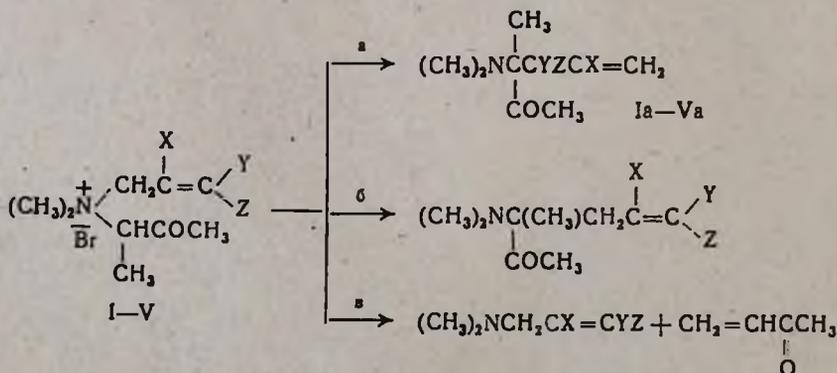
Аммониевые соли, содержащие наряду с α -метилацетонильной группой аллильного типа (I—V), под действием порошка едкого кали в эфире подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием непредельных α -дивалкиламинокетонов с разветвленной структурой (Ia—Va).

Показано, что соль с бензильной группой (VI) в аналогичных условиях подвергается исключительно перегруппировке Стивенса, а соль с фурфурильной группой (VII)—в основном перегруппировке Соммеле. Установлено, что IVa и Va при нагревании (170—180°) в течение 15 мин подвергаются термической изомеризации с образованием продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса (IVб, Vб).

Табл. 1, библи. ссылок 5.

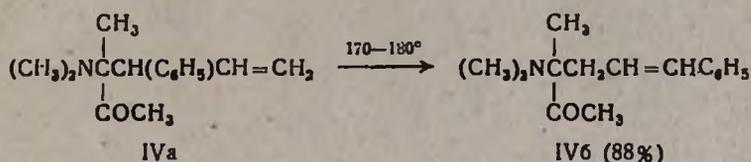
В продолжение исследований стивенсовской перегруппировки аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей замещенную карб-алкоксиметильную или ацетонильную группу [1, 2], изучена перегруппировка солей I—VII с α -метилацетонильной группой под действием эфирной суспензии порошка едкого кали (табл.).

Взаимодействие солей I—V с едким кали может привести к продуктам 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса и β -отщепления.

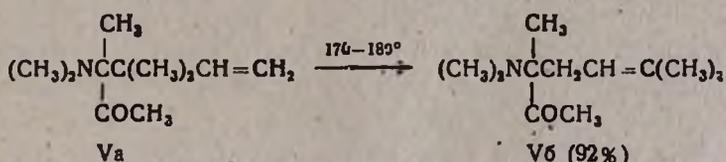


I	II	III	IV	V
X=H	CH ₃	H	H	H
Y=H	H	H	H	CH ₃
Z=H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃

Согласно экспериментальным данным, основным направлением реакции является 3,2-перегруппировка Стивенса (путь а), приводящая к образованию непредельных α-диалкиламинокетонов Ia—Va. Это доказано на примере солей III—V, содержащих заместитель в γ-положении мигрирующей группы. Продукты 1,2-перегруппировки Стивенса (путь б) не обнаружены. Продукты расщепления—диметилаллиламины (путь в)—получаются всего лишь с 4—12% выходом, за исключением соли II, в случае которой получается 38% диметилметаллиламина. Выходы продуктов перегруппировки Ia и IIIa—Va высокие (72—85%) (табл.). Низкий выход IIa, по-видимому, объясняется стерическим затруднением, вызванным метильным заместителем в металлильной группе. Продукт перегруппировки IVa при перегонке, в основном, подвергается термической изомеризации с образованием аминокетона IVб. Поэтому строение IVa установлено без перегонки (ИК и ПМР спектры). С целью получения чистого изомеризованного продукта (IVб) IVa предварительно нагревается 15 мин при 170—180°, затем перегоняется.



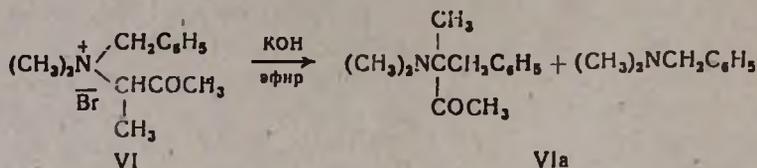
Как и следовало ожидать [3], продукт перегруппировки соли V (Va) также легко подвергается термической изомеризации с образованием Vб с высоким выходом.



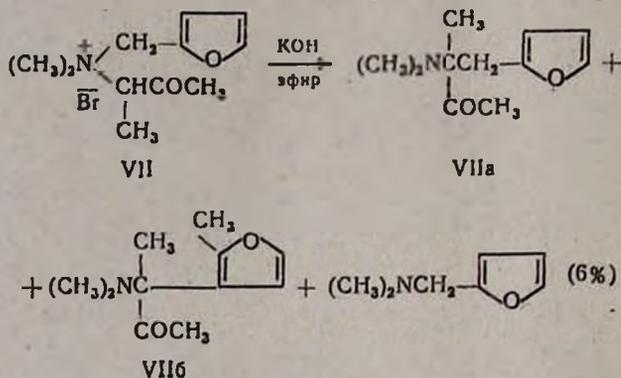
IIIa в аналогичных условиях не подвергается изомеризации. Строение продуктов перегруппировки (Ia—Va) и термической изомеризации (IVб, Vб) доказано данными ИК и ПМР спектров. В спектре ПМР IVa сигналы от протонов—CH и =CH₂ группировок четко проявляются в области 4,07 и 4,80—5,25 м. д., соответственно. В спектре IVб эти сигналы отсутствуют, имеются новые сигналы от протонов—CH₂ группировки с химическим сдвигом ~2,1—2,6 м. д., а сигналы от протонов у двойной связи с химическим сдвигом 5,66—6,44 м. д. по интегральной интенсивности соответствуют двум протонам. Значение величины J (H_A, H_B) = 16 Гц свидетельствует о том, что IVб представляет собой, в основном, транс-изомер.

Соли, содержащие в качестве мигрирующей бензильную (VI) или фурфурильную (VII) группу, могут участвовать как в перегруппировке

Стивенса, так и Соммеле. Исследования показали, что соль VI аналогично ранее изученным солям с незамещенной ацетонильной группой [4] образует исключительно продукт перегруппировки Стивенса (80%). Из ожидаемых продуктов расщепления по ГЖХ установлено образование диметилбензиламина с 12% выходом.



В отличие от соли VI, соль VII с фурфурильной группой в аналогичных условиях образует смесь продуктов перегруппировки Стивенса (VIIa) и Соммеле (VIIб) в процентном отношении 20 : 80, соответственно. Общий выход VIIa и VIIб составляет 85%.



Ранее нами было показано, что в аналогичных условиях бромистый диметилфурфурилацетониламин образует продукты перегруппировки Стивенса и Соммеле в процентном отношении 5 : 95 [4]. Наблюдаемое различие в поведении соли VII, вероятно, объясняется наличием метильного заместителя, создающего некоторое пространственное затруднение.

Строение VIa, VIIa и VIIб подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Следует отметить, что в спектрах ПМР продуктов VIa и VIIa протоны от—CH₂ группы неэквивалентны из-за наличия асимметричного атома углерода и в спектре проявляются в виде спектральной картины, характерной для спиновой системы типа АВ с $J_{\text{AB}} = 13,3$ и $9,2$ Гц, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-20 и UR-10, спектры ПМР (в CCl₄)—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применяется ТМС. ГЖХ соединений проводилось на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% на хроматоне N-AW (0,43—0,6 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мм/мин, температура 180—200°, $l = 2,4$ м, $d = 3$ мм.

Общее описание перегруппировки солей I—VII. К 0,03—0,05 моля испытуемой соли в 30—40 мл абс. эфира добавлялось 0,06—0,1 моля порошкообразного КОН и несколько капель ДМСО для начала реакции. Реакционная смесь время от времени тщательно перемешивалась, после окончания экзотермической реакции нагревалась 10—15 мин при 30—35°. Затем добавлялась вода, отделялся эфирный слой, водный дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки промывались водой, высушивались над MgSO₄ и перегонялись. Перегонкой выделялись продукты перегруппировки (табл.).

Таблица

Результаты перегруппировки солей I—VII под действием порошка едкого кали в эфире

Исходная соль	Продукты перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			ИКС, ν , см ⁻¹
					С	Н	N	С	Н	N	
I	Ia	74	45/3	1,4530	69,48	10,40	9,24	69,81	11,05	9,02	920, 980, 1640, 1710, 3090
II	IIa	36	66—67/6	1,4550	70,23	10,98	8,03	70,93	11,33	8,27	890, 16 1715, 30
III	IIIa	85	68/4	1,4650	70,54	11,10	8,56	70,93	11,33	8,27	920, 975 1640, 1710, 3085
IV	IVa	82	*	1,4680	77,24	8,94	6,47	77,90	9,09	6,07	920, 975, 1580, 1595, 1635, 1700, 3030, 3060, 3085
V	Va	72	75—76/5	1,4740	72,51	11,12	7,20	72,06	11,56	7,64	915, 975, 1635, 1705, 3090
VI	VIa	80	125—126/5	1,5158	76,51	8,95	6,69	76,03	9,34	6,82	710, 760, 1495, 1600, 1710, 1880, 1950, 3030, 3065, 3090
VII	VIIa+VIIb	85	82—84/3	—	65,63	9,45	7,47	65,91	9,12	7,14	740, 1020, 1060, 1520, 1595, 1715, 3120, 3150

* Вещество не перегнано.

Перегруппировка бромистого диметил (3-фенилаллил) (1-метил-ацетонил) аммония. Опыт проводился аналогично предыдущему. Остаток, полученный из 15,65 г (0,05 моля) соли IV и 5,6 г (0,1 моля) едкого кали, после отгонки эфира выдерживался в вакууме (1 мм) 1 ч при 60—70°. Получено 9,45 г (82%) 3-метил-3-диметиламино-4-фенил-5-гексен-2-она (IVa) (табл.).

Термическая изомеризация 3-метил-3-диметиламино-4-фенил-5-гексен-2-она (IVa). 4 г (0,017 моля) IVa нагревалось 15 мин при 170—180° и перегонялось. Получено 3,5 г (88%) 3-метил-3-диметиламино-6-фенил-5-гексен-2-она, т. кип. 150—152°/3 мм, n_D²⁰ 1,5400. Найдено %:

C 77,45; H 8,89, N 6,27. $C_{15}H_{21}NO$. Вычислено %: C 77,86; H 9,16; N 6,05. 11K спектр, ν , cm^{-1} : 750, 1590, 1610, 1650, 1715.

Термическая изомеризация 3,4,4-триметил-3-диметиламино-5-гексен-2-она (Va). Аналогично предыдущему из 3,7 г (0,021 моля) Va получено 3,4 г (92%) 3,6-диметил-3-диметиламино-5-гептен-2-она, т. кип. 80—81°/4 мм, n_D^{20} 1,4640. Найдено %: C 72,34; H 11,68; N 7,70. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: C 72,06; H 11,56; N 7,64. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920, 975, 1680, 1715. Спектры ПМР, δ , м. д.: 0,88 с (3H, $NCCH_3$), 1,50—1,70 м (6H, $CH_2C=$), 1,9—2,4 м (2H, CH_2), 2,00с (3H, $COCH_3$), 2,12с (6H, NCH_3), ~4,7—5,1 м (1H, $CH=$).

ПМР спектры соединений IIIa, Va, VIa, VIIa, VIIIb, δ , м. д.

IIIa: 0,84 и 0,96 два д (3H, CCH_3), 0,97 с (3H, $NCCH_3$), 1,96 и 2,04 два с (3H, CH_2CO), 2,19 (6H, NCH_3), 2,55 кв (1H, HC), ~4,8—5,2 м (2H, $CH_2=$), ~5,4—5,9 м (1H, $CH=$).

Va: 0,93 с (3H, $NCCH_3$), 1,00 с (6H, CCH_3), 2,07 с (3H, $COCH_3$), 2,18 с (6H, NCH_3), 4,8—5,2 м (2H, $CH_2=$), 6,36 м (1H, $CH=$, $J_{HH\text{ транс}} = 10,6$ и $J_{HH\text{ транс}} = 18$ Гц).

VIa: 0,89 с (3H, $NCCH_3$), 2,02 с (3H, $COCH_3$), 2,16 с (6H, NCH_3), 2,52 и 3,05 два д (2H, CH_2 , $J_{HH} = 13,3$ Гц), 7,09 с (5H, C_6H_5).

VIIa: 1,05 с (3H, $NCCH_3$), 2,01 с (3H, $COCH_3$), 2,16 с (6H, NCH_3), 2,84 и 2,96 (2H, CH_2 , $J_{HH} = 9,2$ Гц), 5,98, 6,17 и 7,22 м (3H, $CH=$).

VIIIb: 1,28 с (3H, $NCCH_3$), 2,01 с (3H, $COCH_3$), 2,16 с (6H, NCH_3), 2,36 с (3H, $CH_2C=$), 6,25 и 7,16 два д (2H, $CH=$ $J_{HH} = 2,0$ Гц).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ, ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLV. ԱՏԻՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԿՄԱՐԱՎՈՐՈՒՄԸ α -ՄԵԹԻԼԱՅԵՏՈՆԻԿ ԿՄՐԻ
ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

α -Մեթիլացետոնիլ խմբի հետ մեկտեղ ալիլային տիպի խոտմբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I—V) կալիումի հիդրօքսիդի փոշու ներկայությամբ ենթարկվում են ստիվենսյան 3,2-վերախմբավորման՝ առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով չհագեցած α -դիալիլամինոկետոններ (Ia—Va):

Ցույց է տրված, որ բենզիլ խմբով աղը (VI) նույն պայմաններում ենթարկվում է ստիվենսյան վերախմբավորման, իսկ ֆուրֆուրիլ խմբով աղը (VII) հիմնականում Սոմեիլի վերախմբավորման:

Հաստատված է, որ IVa և Va նյութերը 170—180° տաքացնելիս ենթարկվում են ջերմային իզոմերման, պառաջացնելով 1,2-վերախմբավորման արգասիքներ (IVb, Vb):

INVESTIGATION IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLV. PARTICIPATION OF THE α -METHYLACETONYL GROUP IN THE STEVENS REARRANGEMENT

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

It has been shown that the Stevens rearrangement of ammonium salts containing an allylic type group together with an α -methylacetyl group (I-V) in ethereal solutions of powdered potassium hydroxide leads to the formation of unsaturated branched α -dialkylaminoketones (3,2-rearrangement products).

The salt (VI) with a benzyl group in similar conditions undergoes exclusively a Stevens rearrangement while that with a furfuryl group (VII) forms mainly a Sommelet rearrangement product.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 31, 833 (1973).
2. В. В. Григорян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 30, 233 (1977).
4. В. С. Восканян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 30, 327 (1977).
5. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 29, 403 (1976).

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 315—318 (1982 г.).

УДК 547.12

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

III. О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УКСУСНОГО И ПРОПИОНОВОГО АНГИДРИДОВ С УРОТРОПИНОМ*

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Г. Г. МИНАСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 I 1981

Уточнено, а для вновь выделенных соединений установлено строение продуктов, образующихся при взаимодействии уксусного и пропионового ангидридов с уротропином.

Библ. ссылок 7.

В продолжение ранее начатой работы по раскрытию азаадамантианового ядра [2] в настоящем сообщении нами приводятся результаты исследования продуктов взаимодействия ангидридов кислот с уротропином.

* Предварительное сообщение [1].