

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

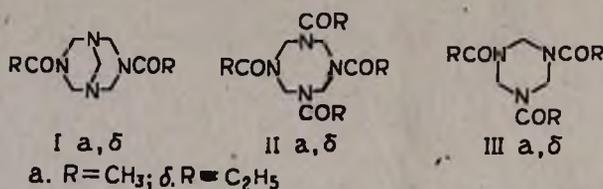
Уточнено, а для вновь выделенных соединений установлено строение продуктов, образующихся при взаимодействии уксусного и пропионового ангидридов с уротропином.

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].

Известно, что при взаимодействии уротропина с уксусным ангидридом образуется 3,7-диацетил-1,3,5,7-тетраазабицикло[3,3,1]нонан (Ia), а с пропионовым ангидридом—1,3,5,7-трипропионил-1,3,5,7-тетраазабициклооктан (IIб) [3].

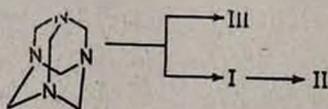


Нами изучено взаимодействие уротропина с уксусным и пропионовым ангидридами в различных условиях, в том числе и в условиях [3], и уточнено строение образующихся продуктов. При этом выделен ряд других соединений и установлено их строение.

Из продуктов реакции уксусного ангидрида с уротропином при комнатной температуре (4 мин) и при $-5 \div +5^\circ$ (15 мин) наряду с Ia выделен 1,3,5-триацетилгексагидро-симм-триазин (IIIa), а при нагревании уротропина в уксусном ангидриде (90° , 45 мин)—IIa и IIIa. С помощью ТСХ установлено, что Ia под действием уксусного ангидрида при комнатной температуре в течение суток не меняется, при нагревании же в уксусном ангидриде (90° , 45 мин) частично превращается в IIa, при этом не образуется IIIa. После 4-часового нагревания Ia исчезает (ТСХ) и получается IIa с 47% выходом.

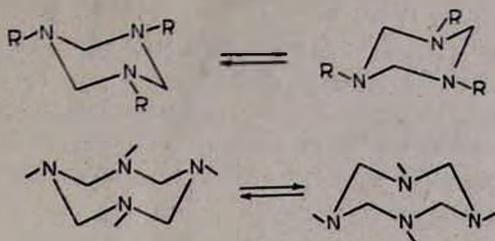
При взаимодействии уротропина с пропионовым ангидридом (комнатная температура, 2 ч; -5° , 3 ч) выделены 3,7-дипропионил-1,3,5,7-тетраазабицикло [3,3,1]нонан (Iб) и 1,3,5-трипропионилгексагидро-симм-триазин (IIIб). Установлено, что при нагревании уротропина в пропионовом ангидриде (90° , 2 ч) образуется IIIб, а не IIб, как указывается в [3].

Резюмируя, можно сказать, что под действием ангидридов уротропин превращается в I и III, причем чем выше температура и продолжительность реакции, тем больше отношение выходов III к I. На выходе I отражается также его превращение в II в зависимости от продолжительности и температуры реакции. В общем виде указанные превращения можно представить следующей схемой:



Сигналы протонов 6- и 8-членного колец в ПМР спектрах IIa и IIIa отличаются незначительно. Сигналы протонов 6-членного кольца IIIa, б, независимо от характера ацильного остатка, не отличаются. Следует отметить, что в IIa и IIIa, б сигналы протонов 6- и 8-членного колец получаются в виде синглетов, т. е. оба протона метиленовой группы эквивалентны, что, по-видимому, находит свое объяснение в быстрой инверсии 6- (в кресловидной конформации) и 8-членного колец (в ко-

рнной форме) с одновременной переменной конфигурации на атомах азота [5].



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты в CDCl_3 на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник. ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в системе *n*-пропанол—вода, 7 : 3. Проявитель—пары йода. Данные элементного анализа соответствуют вычисленным значениям.

Взаимодействие уксусного ангидрида с уротропином. а). Смесь 20 г уротропина и 100 мл уксусного ангидрида перемешивают на магнитной мешалке при $-5 \div +5^\circ$ 15 мин. Прибавляют 400 мл воды, концентрируют в вакууме до 75 мл объема, оставляют на ночь и фильтруют. Получают 9 г (30%) IIIa, т. пл. $96-97^\circ$ (из воды) [6], R_f 0,43. Масс-спектр: $M^+ = 213$. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,26с (9H, 3CH_3), 5,27с (6H, 3CH_2). Упариванием маточника и перекристаллизацией остатка из этилацетата получают 13 г (43%) Ia, т. пл. $197-198^\circ$ [3], R_f 0,26. Масс-спектр: $M^+ = 212$. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,06с (6H, 2CH_3), 4,2т (4Hах, 4CH_2), 4,8к (4Неq, 4CH_2), 5,7г (2H, NCH_2N).

б). Смесь 10 г уротропина и 50 мл уксусного ангидрида взбалтывают при комнатной температуре 4 мин. Прибавляют 200 мл ледяной воды, концентрируют в вакууме до 50 мл объема и оставляют до утра. Фильтруют осадок, промывают небольшим объемом воды и сушат. Получают 10,2 г (67%) IIIa. Из маточника получают 4,3 г (29%) Ia.

в). Смесь 10 г уротропина и 50 мл уксусного ангидрида нагревают на кипящей водяной бане 45 мин, время от времени взбалтывая. После обработки, аналогичной а) и б), получают 10,5 г (70%) IIIa. Из маточника упариванием этилацетата последовательно получают 1 г (7%) Ia и 1,2 г (6%) IIa, т. пл. $149-150^\circ$ (т. пл. $150-157^\circ$ [7]), R_f 0,32. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,26с (12H, 4CH_3), 5,03с (8H, 4CH_2).

Взаимодействие пропионового ангидрида с уротропином. а). К 50 мл свежеперегнанного пропионового ангидрида, охлажденного до -5° , прибавляют 10 г уротропина и перемешивают при той же температуре 3 ч. Прибавляют 200 мл воды и через 30 мин упаривают в вакууме. Остаток дважды перекристаллизовывают из воды. Получают 3,3 г (18%) IIIб, т. пл. $152-154^\circ$, далее $173-174^\circ$ (т. пл. $149-150^\circ$, далее $170-171^\circ$ [4]), R_f 0,62. Масс-спектр: $M^+ = 255$. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2 т (9H, 3CH_3), 2,6к (6H, 3CH_2), 5,3с (6H, $3\text{NCH}_2\text{N}$). Объединенные

маточники упаривают в вакууме и остаток кристаллизуют эфиром. Получают 7 г (41%) 16, т. пл. 93—94° (см. [7]), R_f 0,41. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,08 с (6H, 2CH₃), 2,24 к (4H, 2CH₂) (этил), 4,2 т. (4Нах, 4CH₂) 4,8к (4Неq, 4CH₂), 5,7д (2H, NCH₂N).

б). Раствор 4 г уротропина в 25 мл пропионового ангидрида взбалтывают при комнатной температуре 2 ч, прибавляют 100 мл воды и через 30 мин упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют изопропанолом и фильтруют. Получают 3 г (41%) IIIб. Маточник упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют эфиром. Получают 1,5 г (22%) 16.

в) Раствор 10 г уротропина в 50 мл пропионового ангидрида нагревают на кипящей водяной бане 2 ч, время от времени взбалтывая. После охлаждения прибавляют 200 мл воды, через 30 мин упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют изопропанолом и фильтруют. Получают 12,6 г (70%) IIIб.

Взаимодействие уксусного ангидрида с Ia. Раствор 0,5 г Ia в 10 мл уксусного ангидрида нагревают на кипящей водяной бане 4 ч. После охлаждения прибавляют 30 мл воды и упаривают в вакууме. Остаток протирают эфиром, фильтруют и сушат. Получают 0,3 г (47%) IIа.

ՊՈԼԻԴԻՐԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

III. ՈՒՐՈՏՐՈՊԻՆԻ ՀԵՏ ՔԱՑԱՆԵ՝ ԵՎ ՊՐՈՊԻՈՆԱՆՀԻՐԻՐԻՆԵՐԻ ԳՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ Լ Հ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Ճշտված, իսկ նոր անջատված միացութիւնների համար որոշված են ուրոտրոպինի հետ քացախ- և պրոպիոնանհիդրիդների փոխադրեցութիւնից առաջացած միացութիւնների կառուցվածքը:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRIC COMPOUNDS

III. ON THE PRODUCTS OF INTERACTION OF UROTROPINE WITH ACETIC AND PROPIONIC ACID ANHYDRIDES

Ts. Ye. AGAJANIAN and G. G. MINASSIAN

The structure of the compounds produced by the interaction of urotropine with acetic and propionic acid anhydrides has been verified. The structure of the newly isolated compounds in the above-mentioned reactions has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Շ. Ե. Ագաճանյան, Գ. Գ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 34, 74 (1981).
2. Շ. Ե. Ագաճանյան, Գ. Լ. Արությունյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 34, 963 (1981).
3. E. B. Hodge, *J. Org. Chem.*, 37, 320 (1972).
4. T. L. Gresham, T. R. Steadman, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1872 (1949).
5. L. Stefaniak, T. Urbanski, M. Witanowski, H. Januszewski, *Roczn. Chem.*, 43, 1687 (1969).
6. M. A. Gradsten, M. W. Pollock, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3079 (1948).
7. J. Victor, *Pat. USA. N. 3.979.379* (1976).