

3. А. И. Иванкова, Н. Д. Введенская, Г. П. Глидышева, Д. П. Шербова. Исследование в области химических и физических методов анализа минерального сырья, Алма-Ата, вып. 2, 1972, стр. 15.
4. Л. А. Григорян, Дж. А. Микаелян, В. М. Тараян. Уч. зап. ЕГУ, № 2 (141). 110 (1979).
5. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 28, 1962 (1973).
6. Л. А. Григорян, Ж. М. Арстамян, В. М. Тараян, ЖАХ, 37, 4 (1982).
7. Л. А. Григорян, Дж. Микаелян, В. М. Тараян, ЖАХ, 35, 45 (1980).
8. Л. А. Григорян, А. Г. Гайбалян, В. М. Тараян, Зав. лаб., 40, 136 (1974).
9. Е. Я. Нейман, Б. Я. Капан, ЖАХ, 33, 607 (1978).

Армянский химический журнал, т. 36, № 11, стр. 702—707 (1983 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333'5+547.384+547.451

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXII. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ЦИКЛОПЕНТАНОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

В. Е. КАРАПЕТЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 XII 1982

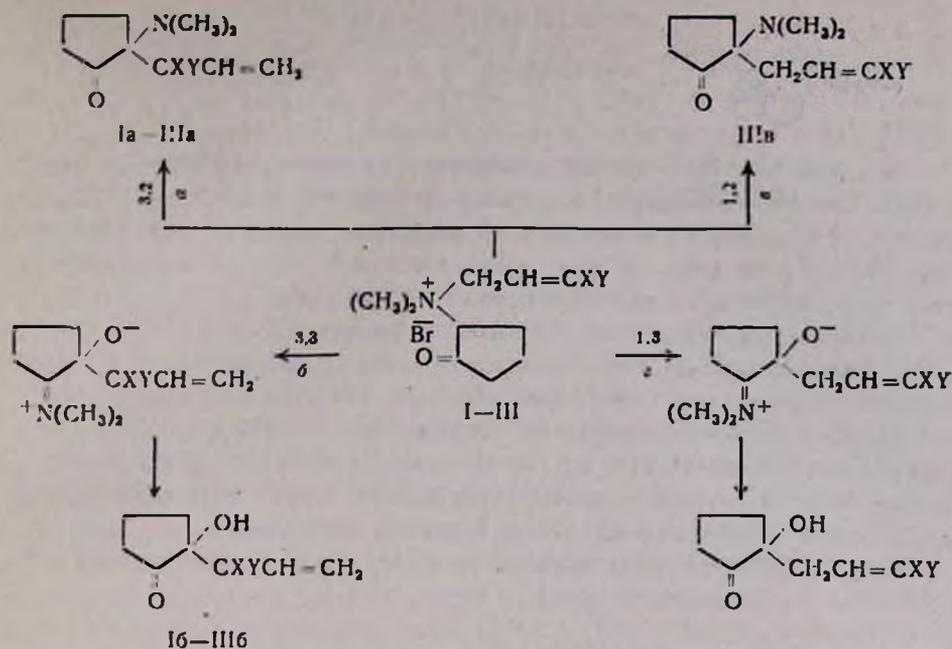
Соли аммония I, II, содержащие 2-оксоциклопентильную и аллильную типа группы, под действием эфирной суспензии едкого кали вступают в 3,2-перегруппировку Стивенса с образованием производных 2-диметиламиноциклопентан-1-она. Соль III образует смесь продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса. В случае солей I и II получают также продукты 3,3-перегруппировки, относительные количества которых зависят от строения аммониевого комплекса и природы растворителя.

Табл. 3, библ. ссылок 5.

Аммониевые соли, содержащие наряду с 2-оксоциклогексильной β,γ -непределельную группу, под действием едкого кали вступают в 3,3- и 3,2-перегруппировки с образованием производных 2-окси- и 2-диметил-аминоциклогексанона [1, 2]. На примере диметил-2-бутинил-2-оксоциклопентиламмоний бромида показана возможность вовлечения 2-оксоциклопентильной группы в перегруппировку Стивенса [2].

Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей I—IV, сочетающих 2-оксоциклопентильную группу и группу аллильного типа или бензильную группу.

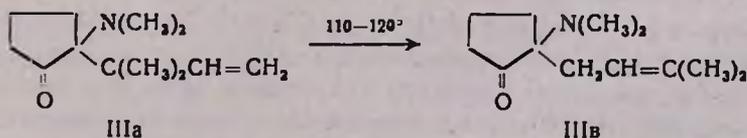
Аммониевые соли I—III под действием основания могут участвовать в перегруппировке как с аллильной изомеризацией мигрирующей группы (3,2- и 3,3-перегруппировки), так и без нее (1,2- и 1,3-перегруппировки).



I. X=Y=H, II. X=H, Y=CH₃; III. X=Y=CH₃

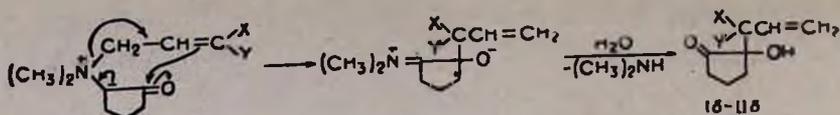
Как показали исследования, соли II и III под действием порошка едкого кали в эфире в основном вступают в 3,2-перегруппировку (путь *a*) (табл. 1). Кроме продуктов 3,2-перегруппировки, соли I и II в условиях реакции образуют и продукты 3,3-перегруппировки (путь *b*), а соль III—продукт 1,2-перегруппировки (путь *в*). Согласно данным спектра ПМР, процентное соотношение продуктов 3,2- и 1,2-перегруппировок (IIIa и IIIb) соли III составляет 65 : 35. По-видимому, образование продукта 1,2-перегруппировки (IIIb) является результатом стерических препятствий, вызванных двумя метильными группами в γ -положении мигрирующей группы.

При 15-минутном нагревании смеси продуктов IIIa и IIIb при 110—120° аминокетон IIIa полностью подвергается термической изомеризации с образованием IIIb.



Попытка подвергнуть термической изомеризации соединение IIa в аналогичных условиях не привела к успеху. При повышении температуры реакции до 170—180° аминокетон IIa подвергается осмолению.

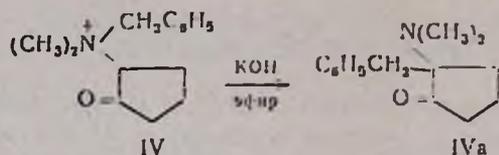
Образование продуктов 3,3-перегруппировки—кетоспиртов и диметиламина (путь *b*)—представляется схемой, согласно которой идет синхронный процесс с участием карбонильной группы, приводящий к иммониевой соли, разлагающейся далее под действием воды на конечные продукты.



Следует отметить, что образование кетоспирта наблюдал Дженни с сотр. при изучении перегруппировки хлористого (формил- C^{14} -метил)-диметил-*п*-нитробензиламмония под действием пиридина при нагревании. Методом меченых атомов ими доказано, что перегруппировка идет через промежуточное образование ионной пары [3].

Исследования показали, что на конкуренцию 3,2- и 3,3-перегруппировок определенное влияние оказывают природа растворителя, а также строение аммониевого комплекса (табл. 2). Так, при переходе от эфирной среды к водной относительное количество кетоспиртов 16 и 116 в смеси резко увеличивается, а в случае соли III кетоспирт вовсе не образуется. В случае соли II с кротильной группой содержание кетоспирта в смеси как в эфирной среде, так и в водной наибольшее.

Соль IV с бензильной группой вступает лишь в перегруппировку Стивенса (1,2-перегруппировка).



Как видно из данных табл. 1 и 2, выходы продуктов перегруппировки низкие. Это обусловлено неустойчивостью исходных солей и продуктов их перегруппировки в условиях реакции. Сравнительно лучшие выходы продуктов перегруппировки Ia—IIIa получаются, когда основание добавляется к соли порциями (данные табл. 1). При добавлении же его сразу, выходы Ia—IIIa не превышают 10—15%. Часть продуктов перегруппировки осмоляется также при перегонке. Кроме того, при синтезе исходных солей из соответствующих третичных аминов и 2-бромциклопентанона солеобразование сопровождается побочными реакциями, в частности, отщеплением бромистого водорода* и осмолением.

При взаимодействии солей I—IV с основанием образуются и продукты отщепления — диметилбензил- и диметил-2-алкениламины с 5—20% выходами (ГЖХ). Соответствующие неаминные продукты отщепления нами не выделены. Строение полученных продуктов подтверждено данными ИК и ПМР спектров (табл. 3), а чистота проверена методом ГЖХ.

В ПМР спектре кетоспирта 16 сигнал от протона гидроксильной группы выходит в виде широкого сигнала в области 2,4—3,3 м. д. При добавлении трифторуксусной кислоты этот сигнал сдвигается в сторону слабого поля и проявляется в виде узкого синглета с химическим сдвигом 7,55 м. д.

* Известно, что 2-бромциклопентанон легко отщепляет бромистый водород, особенно на свету [4].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-10 и UR-20. Спектры ПМР сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ГМДС. ГЖХ анализ соединений проводился на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% на «Сromaton N-AW» 0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 150—200°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Взаимодействие солей I—IV с основанием. а). К смеси 0,02—0,03 моля соли и 20—25 мл абс. эфира небольшими порциями добавляли 0,04—0,06 моля КОН. Реакционную массу время от времени встряхивали. После окончания экзотермической реакции добавляли воду, верхний слой отделяли, а нижний экстрагировали эфиром. После отгонки эфира остаток выдерживали в вакууме (5 мм) в течение 20—30 мин, взвешивали и методом ГЖХ определяли соотношение аминокетонов и кетоспиртов. Смесь продуктов реакции подкисляли, верхний слой отделяли, а нижний экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния, после отгонки эфира остаток выдерживали в вакууме, взвешивали, снимали ИК и ПМР спектры кетоспиртов. Подщелочением кислотного раствора выделяли аминокетоны. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—IV с едким кали в эфире и воде

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, % ^a	Т. кип, °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
I	Ia	34 (15)	91—93/7	1,4861	71,75	10,43	8,20	71,81	10,25	8,38
	Iб	2 (12)	98—100/7	1,4860	68,75	8,74		68,54	8,63	
II	IIa	32 (20)	75/3	1,4871	72,92	10,50	8,02	72,82	10,64	7,72
	IIб	11 (43)	78—80/1	1,4840	72,34	8,54		72,26	8,49	
III	IIIa**	51	—	—	74,47	10,45	7,15	73,80	10,84	7,17
IV	IVa	16	157—160/8	1,5336	77,47	8,60	7,03	77,38	8,80	6,40

^a В скобках приводятся выходы продуктов, полученных в водной среде.

** Продукт перегруппировки при перегонке частично изомеризуется.

Аналогично проведено взаимодействие соли I с эфирной суспензией метилата натрия (табл. 2).

б) К 0,02—0,03 моля соли прибавляли 25% водный раствор 0,04—0,06 моля КОН. После окончания слабо экзотермической реакции реакционную смесь экстрагировали эфиром. Дальнейшую обработку проводили как в а), за исключением того, что кетоспирты Iб и IIб выделяли перегонкой (табл. 1).

Кетоспирт I б описан в литературе [5].

Термическая изомеризация 2-(диметиламино)-2-(1,1-диметил-2-пропенил)циклопентанона (IIIa). 1,3 г (0,0066 моля) смеси аминокетонов

IIIa и IIIв нагревали при 110–120° 15 мин и перегоняли. Получено 0,7 г (54,6%) аминокетона IIIв, т. кип. 117°/6 мм, n_D^{20} 1,4861.

ИК и ПМР спектры всех полученных соединений приведены в табл. 3.

Таблица 2

Влияние растворителя и строения соли на конкуренцию 3,2- и 3,3-перегруппировок

Исходная соль	Среда	Основание	Процентное соотношение по ГЖХ		Выход, %	
			амино-кетон	кето-спирт	амино-кетон	кето-спирт
I	Эфир	KOH	94	6	34	2,4
I	Эфир	CH ₃ ONa	92	8	20	2,1
I	Вода	KOH	50	50	15	12
II	Эфир	KOH	73	27	32	11
II	Вода	KOH	34	66	20*	43*

* После разделения выделено 11% аминокетона и 24% кетоспирта.

Таблица 3

ИК и ПМР спектры соединений Ia–IVa, Ib, IIb и IIIв

Соединение	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Спектр ПМР, δ , м. д. (CCl ₄)
Ia	920, 985, 1640, 1740, 3085	1,6–2,3 м [(CH ₂) ₃ , CH ₂ CH=], 2,22 с [N(CH ₃) ₂], 4,9–5,2 м (CH ₂ =), 5,65 м (CH=)
IIa	920, 945, 980, 1630, 1720, 3090	0,80 д и 0,98 д (CH ₃), 1,5–2,4 м [(CH ₂) ₃], 2,34 с и 2,30 с [N(CH ₃) ₂], 2,9 м (CH ₂ CH), 4,7–5,1 м (CH ₂ =), 5,3–5,9 м (CH=)
IIIa	915, 985, 1630, 1740	1,09 с [(CH ₃) ₂ C], 1,6–2,3 м [(CH ₂) ₃], 2,50 с [N(CH ₃) ₂], 4,7–5,1 м (CH ₂ =), 6,07 м (CH=, $J_{\text{цис}} = 10,7$, $J_{\text{транс}} = 18,6$ Гц)
IIIв	1675, 1740	1,63 м и 1,68 м [(CH ₃) ₂ C=], 1,6–2,3 м [(CH ₂) ₃ , CH ₂ CH=], 2,21 с [N(CH ₃) ₂], 5,02 т. сеп (CH=, $J_1 = 6,7$, $J_2 = 1,5$ Гц)
Ib	925, 975, 1640, 1745, 3085, 3200–3600	1,6–2,4 м [(CH ₂) ₃ , CF ₂ CH=], 2,4–3,3 ш (ОН), 4,9–5,2 м (CH ₂ =), 5,4–6,2 м (CH=)
IIb	1635, 1730, 3085, 3200–3690	0,86 д (CH ₃), 1,6–2,3 м [(CH ₂) ₃], 2,50 м (CHCH ₃), 3,30 ш (ОН), 4,8–5,2 м (CH ₂ =), 5,6–6,2 м (CH=)
IVa	710, 765, 780, 1490, 1580, 1600, 1730, 1810, 1880, 1950, 3030, 3065, 3090	1,3–2,3 м [(CH ₂) ₃], 2,28 с [N(CH ₃) ₂], 2,59 и 3,08 д (CH ₂ C ₆ H ₅ , $J_{\text{AB}} = 13,3$ Гц), 7,15 м (C ₆ H ₅)

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXII. 2-ՅՄՈՑԻԿԼՈՊԵՆՏԻԿ ԿՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱՆՄՔԱՎՈՐՈՒՄԸ

Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ալիլային տիպի խմբի հետ մեկտեղ 2-օքսոցիկլոպենտիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I, II) կալիումի հիդրօքսիդի եթերային սուապենզիայի ազդեցությամբ ենթարկվում են ստիվենսյան 3,2-վերախմբավորման՝ առաջացնելով 2-դիմեթիլամինոցիկլոպենտան-1-ոնի ածանցյալներ: III աղը նույն պայմաններում առաջացնում է ստիվենսյան 1,2- և 3,2-վերախմբավորումների արգասիքների խառնուրդ, իսկ IV աղը բացառապես ստիվենսյան 1,2-վերախմբավորման արգասիք: I և II աղերի դեպքում ստացվում են նաև 3,3-վերախմբավորման արգասիքներ, որոնց համեմատական քանակությունները կախված են ամոնիումային կոմպլեքսի կառուցվածքից և լուծիչի բնույթից:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXII. THE STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS
CONTAINING 2-OXOCYCLOPENTYL GROUPS

V. Ye. KARAPETIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the ammonium salts (I, II) containing an allylic type group together with a 2-oxocyclopentyl one undergo a Stevens 3,2-rearrangement in ethereal solutions of powdered potassium hydroxide with the formation of 2-dimethylaminocyclopentan-1-one derivatives. Salt III yielded a mixture of Stevens 1,2- and 3,2-rearrangement products. In analogous conditions salt IV formed only the Stevens 1,2-rearrangement product. In the case of salts I and II 3,3-rearrangement products are also obtained the comparative amounts of which depend upon the structure of the ammonium complex and the nature of the solvent.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, В. Е. Карапетян, Г. А. Паносян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 19, 332 (1983).
2. С. Т. Кочарян, В. Е. Карапетян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 36, 586 (1983).
3. E. F. Jenpy, A. Milzer, Tetrah. Lett., 1966, 3502.
4. R. Mayer, Chem. Ber., 89, 1443 (1956).
5. Wakamatsu Takeshi, Fukio Mineo, Ban Yashio, Synthesis, 1976, 341.