

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXIX. SYNTHESIS OF UNSATURATED α -DIMETHYLAMINOCARBOXYLIC ACIDS BY THE STEVENS REARRANGEMENT

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

Ammonium salts containing an amidomethyl group together with one of benzyl or allyl type have been found to undergo a Stevens rearrangement by the interaction of powdered potassium hydroxide in benzene or metallic sodium in dimethylsulphoxide with the formation of unsaturated α -dimethylaminocarboxylic acid amides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, К. П. Кираниджян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 23, 602 (1970).
2. R. W. Jemison, W. D. Ollis, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 294 (1969).
3. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 977, (1977).
4. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).

Армянский химический журнал, т. 36, № 9, стр. 586—591 (1983 г.)

УДК 542.947+547.333'5+547.151

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXX. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ЦИКЛОАЛКАНОНИЛЬНУЮ И 2-АЛКИНИЛЬНУЮ ГРУППЫ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1982

Аммониевые соли, содержащие наряду с группой пропаргильного типа 2-циклопентанонильную (I) или 2-циклогексанонильную (III, IV), под действием эфирной суспензии едкого щелочи вступают в 3,2- и 3,3-перегруппировки с образованием циклических 2-дизалкилазиронкетонов и кетоспиртов, содержащих алленовую группировку в боковой цепи. Соотношение указанных продуктов зависит от природы растворителя и концентрации основного агента. Соль II с пропаргильной группой вступает только в 3,2-перегруппировку.

Табл. 3, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами была описана стивенсовская перегруппировка аммониевых солей с ацетонильной группой [1, 2].

Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенсона аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей 2-циклопентанонильную (I) или 2-циклогексанонильную группу (III—IV), кото-

ленное влияние оказывают природа растворителя и концентрация основного агента (табл. 2). При переходе от эфирной среды к водной относительное количество кетоспирта в смеси увеличивается. Аналогичное влияние оказывает уменьшение концентрации основного агента. При этом в обоих случаях понижается общий выход продуктов перегруппировок. Согласно данным табл. 2, соль с 2-циклопентанонильной группой (I) имеет большую склонность к образованию кетоспирта (Iб), чем ее циклогексанонильный аналог (III). Так, в эфире процентное содержание Iб в смеси составляет 40%, а IIIб—7%. По-видимому, здесь определенную роль играют стерические факторы.

Таблица 2

Влияние некоторых факторов на конкуренцию 3,2- и 3,3-перегруппировок солей I—IV

Исходная соль	Условия проведения реакции	Процентное соотношение		Выход, %	
		аминокетон	кетоспирт	аминокетон	кетоспирт
I	Эфирная суспензия КОН	60	40	26	18
II	Эфирная суспензия КОН	100	0	54	—
	25% водный раствор КОН	100	0	28	—
III	Эфирная суспензия КОН	93	7	58	5,4
	25% водный раствор КОН	50	50	36,7	43
	15% водный раствор КОН	30	70	8,5	25
IV*	Эфирная суспензия КОН	~98	~2	80	1,5
	25% водный раствор КОН	65	35	36	20

* Определение соотношения продуктов весовое.

Опыты показали, что строение мигрирующей группы также оказывает влияние на конкуренцию 3,2- и 3,3-перегруппировок. В случае соли II образования соответствующего кетоспирта не наблюдается ни в эфире, ни в воде.

В водной среде выход продукта перегруппировки резко понижается. Это обусловлено тем, что как аминокетон IIа, так и соответствующая исходная соль II гораздо больше подвергаются осмоленю. При переходе от соли III к IV содержание кетоспирта в смеси заметно понижается.

Следует отметить, что образование кетоспирта наблюдал Дженин с сотр. при изучении перегруппировки диметилбензил (*n*-нитро)формил-метиламмониевого иона с меченым атомом углерода в карбонильной группе под действием пиридина [3]. Конечным продуктом реакции оказался *n*-нитробензилоксиметилкетон, содержащий меченые атомы углерода в оксиметильной и карбонильной группах с процентным соотношением 57/43, т. е. имели место 1,2- и 1,3-миграции бензильной группы, происходящие через промежуточное образование ионной пары.

Если предположить, что в случае солей I, III и IV образуется классическая ионная пара, то их перегруппировка должна привести к смеси двух кетоспиртов за счет мезомерных форм образовавшегося аниона (1,3-

ИК и ПМР спектры соединений Ia—IVa, Ib, IIIb и IVб

Соединение	ИК спектр, см^{-1}	Спектр ПМР. δ , м. д., (CCl_4); J, Гц
Ia	1740, 1960, 3050	1,60 м ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,3—2,8 м [$(\text{CH}_2)_3$], 2,10 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4,76 м ($\text{CH}_2-\text{}$)
Ib	1760, 1965, 3070, 3300—3570	1,4—2,8 м [$(\text{CH}_2)_3$], 1,76 т ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$, $J=3,3$), 3,50 ш (OH), 4,78 к ($\text{CH}_2-\text{}$)
IIa	1720, 1960, 3065	1,2—3,0 м [$(\text{CH}_2)_4$], 2,10 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4,72 д ($\text{CH}_2-\text{}$, $J=7,3$), 5,50 т ($\text{CH}-$, $J=7,3$)
IIIa	1720, 1965, 3065,	1,3—2,5 м [$(\text{CH}_2)_4$], 1,60 т ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$, $J=3,3$), 2,30 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4,70 к ($\text{CH}_2-\text{}$, $J=3,3$)
IIIb	1720, 1970, 3070, 3430—3550	1,3—2,7 м [$(\text{CH}_2)_4$], 1,60 т ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$, $J=3,3$), 4,05 ш (OH), 4,74 к ($\text{CH}_2-\text{}$, $J=3,3$)
IVa	710, 775, 1590, 1705, 1960, 3035, 3065, 3085	1,2—2,7 м [$(\text{CH}_2)_4$], 2,50 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5,00 с ($\text{CH}_2=\text{}$), 7,1—7,8 м (C_6H_5)
IVб	715, 780, 1590, 1710, 1960, 3035, 3065	1,2—2,8 м [$(\text{CH}_2)_4$], 4,40 м (OH), 5,05 с ($\text{CH}_2=\text{}$), 7,30 ш (C_6H_5)

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՐՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXX. 2-ՑԻԿԼՈԱԿԱՆՈՆԻԼԱՅԻՆ ԵՎ 2-ԱԿԻՆԻԼԱՅԻՆ ԵՄՔԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՈՒՄԸ

S. S. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պրոպարգիլային տիպի խմբի հետ մեկտեղ 2-ցիկլոպենտանոնիլային կամ 2-ցիկլոհեքսանոնիլային խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը կալիումի հիդրօքսիդի եթերային սուսպենզիայի ազդեցությամբ ենթարկվում են 3,2- և 3,3-վերախմբավորումների, առաջացնելով կողմնային շղթայում ալենային խմբավորում պարունակող ցիկլիկ 2-դիալկիլամինոկետոններ և կետոսպիրտներ: Նշված արգասիքների հարաբերությունը կախված է լուծիչի բնույթից և հիմքի կոնցենտրացիայից: Պարզված է, որ դիմեթիլպրոպարգիլ-2-ցիկլոհեքսանոնիլամոնիումի բրոմիդը ենթարկվում է միայն 3,2-վերախմբավորման:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXX. STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2-CYCLOALKANONYL AND 2-ALKYNYL GROUPS

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

Ammonium salts containing a propargylic group together with one of 2-cyclopentanonyl or 2-cyclohexanonyl type have been found to un-

dergo 3,2- and 3,3-rearrangements in an ethereal solution of powdered potassium hydroxide with the formation of cyclic 2-dialkylaminoketones and ketoalcohols containing an allenic substituent in the side chain.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 30, 971 (1977).
2. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, В. В. Григорян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 34, 429 (1981).
3. E. F. Jenny, A. Melzer, Tetrahedron Letters, 1966, 3507.
4. E. F. Jenny, A. Melzer, Angew. Chem., 1965, 964; Angew. Chem. Internat. Edn., 1965, 4, 951.

Армянский химический журнал. т. 36, № 9, стр. 591—596 (1983 г.)

УДК 542.942+547.651+547.233

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СLXXI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ДИЭТИЛМЕТАЛЛИЛ- (3-*n*-ХЛОРФЕНИЛПРОПАРГИЛ)-, ДИМЕТИЛ-2-БУТЕНИЛ(3-*n*- ХЛОРФЕНИЛПРОПАРГИЛ)- И ДИЭТИЛАЛЛИЛ(3-*m*-ХЛОРФЕНИЛ- ПРОПАРГИЛ)АММОНИЯ С ВОДНОЙ ЩЕЛОЧЬЮ

Л. А. МАНАСЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VII 1982

Установлено, что хлористый диэтилметаллил(3-*n*-хлорфенилпропаргил)аммоний в щелочной среде подвергается перегруппировке-расщеплению и стивенсовской перегруппировке. Бромистый диметил-2-бутенил(3-*n*-хлорфенилпропаргил)аммоний в аналогичных условиях в основном подвергается циклизации. Выявлено, что циклизация бромистого диэтилаллил(3-*m*-хлорфенилпропаргил)аммония происходит с участием *o*-положения ароматического кольца по отношению к атому хлора.

Табл. 1, библиографических ссылок 3.

Было показано, что соли диалкилметаллил(3-фенилпропаргил)аммония в отличие от 3-алкенилпропаргильных аналогов в условиях основного катализа подвергаются лишь перегруппировке-расщеплению, циклизация не имеет места [1].

Известно также, что в случае бромистого диэтилаллил(3-*n*-хлорфенилпропаргил)аммония в отличие от других диалкильных аналогов в вышеуказанных условиях имеет место исключительно циклизация [2].

В связи с этим интересно было выяснить поведение хлористого диэтилметаллил(3-*n*-хлорфенилпропаргил)аммония (I) по отношению к водной щелочи. Установлено, что при 10—12-часовом нагревании (90—92°) соли I с каталитическим количеством щелочи основная часть исходной соли возвращается обратно. В результате выделено 9% продукта стивенсовской перегруппировки—диэтил-1-металлил(3-*n*-хлорфенилпропаргил)амин (II). При 6—8-часовом же нагревании (90—92°) с экви-