

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛXIX. СИНТЕЗ АМИДОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  $\alpha$ -ДИМЕТИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ СТИВЕНСА

С. Т. КОЧАРЯН, Т. Л. РАЗИНА и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

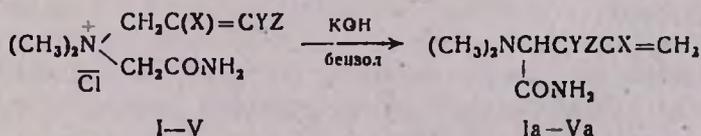
Поступило 29 VII 1982

Перегруппировкой Стивенса аммониевых солей, сочетающих амидометильную и бензильную или аллильную группы, под действием порошка едкого кали в бензоле синтезированы амиды непредельных  $\alpha$ -диметиламинокарбонных кислот. На примере диметиламидометилаллил- и -критиламмониевых солей показано, что перегруппировку с успехом можно осуществить и под действием металлического натрия в ДМСО. Табл. 2, библиографические ссылки 4.

Стивенсова перегруппировка аммониевых солей, содержащих амидометильную и аллильную группы, известна [1]. Однако в применяемых условиях, а именно, под действием едкого кали на кипящей водяной бане, хорошие результаты были получены лишь в случае аммониевых солей, содержащих две этильные группы в аммониевом комплексе. При переходе к диметильным аналогам выходы продуктов перегруппировки резко понижаются. Так, из диметиламидометил-2-бутенил- и -3-метил-2-бутениламмонийхлоридов продукты перегруппировки получены лишь с 10—12% выходом.

Целью настоящей работы является синтез амидов непредельных  $\alpha$ -диметиламинокарбонных кислот на основе перегруппировки Стивенса непредельных аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей амидометильную или карбметоксиметильную группу, в различных условиях. В качестве исходных были взяты аммониевые соли I—VIII.

Исследования показали, что перегруппировку аммониевых солей, сочетающих амидометильную и аллильную группы (I—V), с хорошими выходами можно осуществить в более мягких условиях, а именно, под действием порошка едкого кали в бензоле при 60—65° (табл. 1).

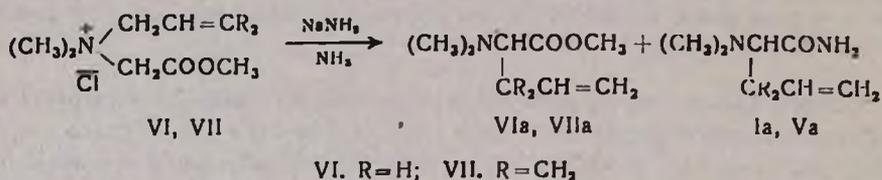


- I. X=Y=Z=H; II. X=CH<sub>3</sub>, Y=Z=H; III. X=Y=H, Z=CH<sub>3</sub>;  
IV. X=Y=H, Z=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; V. X=H, Y=Z=CH<sub>3</sub>.

Согласно данным ИК и ПМР спектров, перегруппировка солей III—V с заместителями в  $\gamma$ -положении мигрирующей группы сопровождается аллильной изомеризацией этих групп.

Реакцию эту можно предложить в качестве удобного препаративного метода для синтеза амидов непердельных  $\alpha$ -диметиламинокарбоновых кислот.

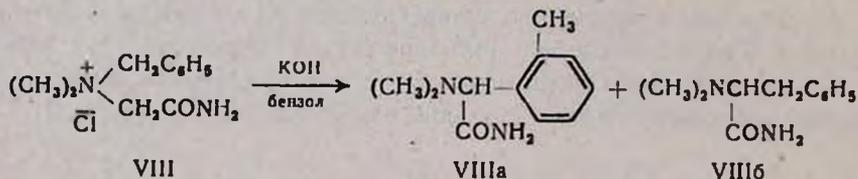
В ходе исследований нами сделана попытка осуществить синтез амидов Ia и Va непосредственной перегруппировкой солей VI и VII под действием амида натрия в жидком аммиаке. При этом предполагалось, что перегруппировка этих солей будет происходить с предварительным обменом метоксигруппы на амидную, т. к. ранее нами [3] было показано, что при перегруппировке солей VI, VII и их аналогов под действием различных алкоголятов главными продуктами реакции являются продукты перэтерификации-перегруппировки. Опыты показали, что действительно, соли VI и VII под действием амида натрия образуют амиды Ia и Va, однако главными продуктами реакции оказались обычные продукты перегруппировки Стивенса—эфиры  $\alpha$ -диметиламинокарбоновых кислот (VIa, VIIa) [4]. Содержание амидов Ia и Va в смеси составляет 30 и 15%, соответственно.



На примере соли I показано, что перегруппировку солей с амидометильной группой можно осуществить и под действием амида натрия в жидком аммиаке. Выход амида Ia составляет 42%, часть исходной соли возвращается обратно.

На примере аммониевых солей I и III изучена стивенсовская перегруппировка под действием натрия в ДМСО. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, выходы продуктов перегруппировки хорошие (65—66%).

Интересно было изучить поведение соли VIII с бензильной группой, т. к. она может вступать как в перегруппировку Стивенса, так и Соммеле.



И действительно, опыты показали, что соль VIII под действием едкого кали в бензоле образует смесь продуктов перегруппировок Соммеле (VIIIa) и Стивенса (VIIIb).

На примере соли VIII изучено влияние температуры, а также природы растворителя и основного агента на конкуренцию перегруппировок Стивенса и Соммеле (табл. 2). При сравнении данных, полученных при проведении перегруппировок под действием едкого кали в ДМСО при 40° и 78°, видно, что повышение температуры способствует увеличению относительного количества продукта перегруппировки Стивенса в смеси.

Как видно из данных табл. 2, природа основного агента не оказывает никакого влияния на конкуренцию перегруппировок Стивенса и Соммеле.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров.

Соединения IIIa, Va, VIa и VIIa идентифицировались ГЖХ анализом сравнением с известными образцами [1, 4].

### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР—в  $\text{CCl}_4$  (Va) и ДМСО (VIIa) на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. ГЖХ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% или алиезон 5% на хроматоне N-LW НМДС (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—220°,  $l=2$  м,  $d=3$  мм.

**Общая методика синтеза.** а. К суспензии 0,03 моля соли (I—V, VIII) в 30—40 мл бензола добавили 0,06 моля порошка едкого кали. Смесь выдерживали при заданной температуре 1 ч, затем нейтрализовали хлоридом аммония. Продукт реакции экстрагировали эфиром и горячим бензолом. Растворители отгоняли, остаток промывали гептаном. Перекристаллизацией из абс. этанола выделяли продукты перегруппировки (табл. 1 и 2).

б. К суспензии 0,02 моля соли (VIII) в 20 мл ДМСО (ДМФА) добавили 0,04 моля порошка едкого кали. Смесь нагревали при 35—40° (или 78°) 1 ч, затем нейтрализовали хлоридом аммония. ДМСО (ДМФА) отгоняли на кипящей водяной бане под вакуумом водоструйного насоса. Продукты реакции экстрагировали горячим бензолом. Растворитель удаляли, остаток промывали абс. эфиром, тщательно сушили. Перекристаллизацией из абс. этанола выделяли амидоамины VIIIa и VIIIб (табл. 2).

в. К 60 мл жидкого аммиака при перемешивании добавили 0,012 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а затем 0,04 г натрия. После образования черного осадка в течение 5 мин добавили еще 0,9 г (0,04 г-ат) натрия. Смесь перемешивали при —35—40° 0,5 ч, добавили 0,02 моля соли (I, VI или VII), затем перемешивали еще 3 ч. Реакционную массу нейтрализовали аммонийхлоридом, перемешивание продолжали при обычных условиях до полного испарения аммиака. Продукты реакции экстрагировали эфиром, эфир отгоняли. Реакционный остаток выдерживали под вакуумом (2 мм) при 40—50° в течение 1 ч, затем взвешивали и в случае солей VI\* и VII методом ГЖХ идентифицировали продукты реакции сравнением с известными образцами, а также определяли их соотношение.

Из соли I получено 1,1 г (42%) амида 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты (Ia), который был перекристаллизован из абс. этанола; плавится при 75—76° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с образцом, полученным по а).

Из соли VI получено 1,4 г смеси амида Ia и метилового эфира VIa 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты [4] с процентным соотношением 30 : 70, соответственно. Общий выход 45%.

\* Амидный продукт идентифицирован с образцом, полученным по методу а).

Таблица 1

Результаты перегруппировки солей I—VIII под действием едкого кали, металлического натрия и амида натрия

Исходная соль (т. пл., °С)	Условия реакции				Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. пл., °С (т. кип., °С/мм)	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см <sup>-1</sup>
	основа- ние	среда	темпера- тура, °С	про- долж., ч				С	Н	N	С	Н	N	
I (гигр.)	CH <sub>3</sub> ONa	бензол	60—65	1	Ia	70	75—76 (141—142/14)	58,83	10,02	19,98	59,15	9,85	19,71	920, 970, 1640, 1680, 3080, 3250, 3300
	KOH	бензол	60—65	1		70								
	NaNH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	-35 ÷ -40	3		42								
	Na	DMCO	35—40	2		66								
II (гигр.)	KOH	бензол	60—65	1	IIa	65	гигр.	61,35	10,51	17,81	61,53	10,25	17,94	895, 1640, 1675, 3085, 3160, 3320
III (140—141)	KOH	бензол	60—65	1	IIIa	90	91—92	61,67	10,07	17,69	61,53	10,25	17,94	915, 975, 1635, 1670, 3080, 3180 3360
	Na	DMCO	35—40	2		65								
IV (173—174)	KOH	бензол	60—65	1	IVa	50	127—128	71,32	8,10	13,05	71,55	8,25	12,84	920, 965, 1595, 1640, 1680, 3035, 3080, 3160, 3300
V (158—159)	KOH	бензол	60—65	1	Va	80	47—48	63,27	10,39	16,64	63,52	10,58	16,47	920, 975, 1640, 1670, 3090, 3220 3330, 3400
VI (гигр.)	NaNH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	-35 ÷ -40	3	Ia + VIa	45	—	—	—	—	—	—	—	920, 970, 1640, 1680, 1730, 3085, 3160, 3320
VII (150—151)	NaNH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	-35 ÷ -40	3	Va + VIIa	67	—	—	—	—	—	—	—	920, 975, 1640, 1670, 1735, 3080, 3220, 3330
VIII (173—174)	KOH	бензол	78—80	1	VIIIa* + VIIIb	85	—	69,10	8,46	14,73	69,75	8,33	14,58	740, 760, 1590, 1680, 3160, 3320, 3370

\* Перекристаллизацией из этанола получен в чистом виде, т. пл. 123—124°.

Из соли VII получено 2,6 г смеси амида Va и метилового эфира 2-диметиламино-3,3-диметил-4-пентеновой кислоты (VIIa) [1, 4] с процентным соотношением 15 : 85, соответственно. Общий выход 67%.

Таблица 2

Результаты перегруппировки соли VIII в различных условиях (соотношение соль : основание 1 : 2, продолжительность — 1 ч)

Основание	Реакционная среда	Темп-ра реакции, °С	Соотношение продуктов перегруппировки		Общий выход, %
			Соммеле	Стивенса	
КОН	бензол	78	85	15	85
КОН	ДМСО	35—40	95	5	70
CaOH	ДМСО	78	90	10	77
КОН	ДМФА	35—40	97	3	72
ОСН <sub>3</sub>	бензол	78	85	15	78

г. К 0,015 моля соли (I, III) в 10—15 мл ДМСО медленно при перемешивании добавили 0,018 г-ат мелкопоребанного натрия. Реакционную смесь перемешивали при 35—40° 2 ч. Остатки натрия удаляли, ДМСО отгоняли на кипящей водяной бане под вакуумом водоструйного насоса. Продукт реакции экстрагировали горячим бензолом. После отгонки бензола амид 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты (Ia) выделяли перегонкой, а амид 2-диметиламино-3-метил-4-пентеновой кислоты (IIIa) — перекристаллизацией из абс. этанола (табл. 1).

Ниже приводятся спектры ПМР соединений Va и VIIa,  $\delta$ , м,  $\delta$ . Va, в CCl<sub>4</sub> (относительно ГМДС); 1,11 с [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C], 2,34 с [6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,72 с (1H, CHN), 4,88, 4,93 и 6,12 м (3H, CH<sub>2</sub>=CH, ABX, J<sub>AB</sub> = 2,0 Гц, J<sub>AX</sub> = 10,9 Гц, J<sub>BX</sub> — 17,3 Гц), 6,7 и 7,7 ш (2H, NH<sub>2</sub>). VIIa, в ДМСО (относительно ТМС), 2,22 с [6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,48 с (3H, CH<sub>3</sub>Ar), 3,94 с (1H, NCH), 7,25 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,15 и 7,50 ш (2H, NH<sub>2</sub>).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲԱՍԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXIX. ՄՏԻՎՆԵՍՅԱՆ ՎԵՐԱԿՄԲԱՎՈՐՄԱՄԸ ԶՀԱԳԵՑԱՄ  $\alpha$ -ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆՈ-ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԹԵԶԸ

Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻԱ և Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Բենզոլում կալիումի հիդրօքսիդի փոշու ազդեցությամբ ամիդոմեթիլային խմբի հետ մեկտեղ բենզիլային կամ ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիոմային աղերի ստիվենսյան վերախմբավորմամբ սինթեզված են չհագեցած  $\alpha$ -դիմեթիլամինոկարբոնաթթուների ամիդները: Դիմեթիլամիդոմեթիլալիլ- և -կրոտիլ ամոնիոմային աղերի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ վերախմբավորումը հաջողությամբ կարելի է իրականացնել նաև մետաղական նատրիումի ազդեցությամբ դիմեթիլսուլֆօքսիդում:

# INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

## CLXIX. SYNTHESIS OF UNSATURATED $\alpha$ -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  $\alpha$ -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-диглякцилахинокетонов 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 Стивенса аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей 2-циклопентанонильную (I) или 2-циклогексанонильную группу (III—IV), кото-