ԱՄԻՆՈԹԹՈՒՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ՆՐԲԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ. Մ. ԶԵՅԹԱՂՅԱՆ, Տ. Բ. ԳԱՎՐԻԼՈՎԱ, և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված են սիստեմի և ֆունկցիոնալ խմբերի ազդեցությունն ամինոթթուների քրոմատոգրաֆիական բաժանման վրա։

Առաջարկված է ամինոթթուների բաժանումը նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական եղանակով մշակված դիատոմիտի վրա։

SEPARATION OF AMINO ACIDS BY THIN—LAYER CHROMATOGRAPHY

G. M. ZEYTAGIAN, T. B. GAVRILOVA and G. G. BABAYAN

The influence of the system and functional groups on the chromatographical partition of amino acids has been studied.

A method for the partition of amino acids by thin-layer chromatography on diatomite has been proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Ленинджер,* Биохимия. «Молекулярные основы структуры и функций клетки», пер. с англ., Изд. «Мир», М., 1974, стр. 77.
2. Хроматография в тонких слоях, под ред. Э. Шталя, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 398.
3. *А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова,* Тонкослойная хроматография, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 91.
4. *В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, К. И. Сакодынский,* Твердые носители в газовой хроматографии, Изд. «Химия», М., 1975.
5. *Г. М. Зейтагян, Г. Г. Багдасарян, Е. В. Власенко, Т. Б. Гаврилова,* Хроматографическое разделение аминокислот, Тезисы докладов III Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии, Ереван, 1978, стр. 36.

Армянский химический журнал, т. 37, № 9, стр. 562—566 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333 5+547.49

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXVIII. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 1-ЦИАН-3-АЛКЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

С. Т. КОЧАРЯН, В. В. ГРИГОРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, Г. А. ПАНОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VII 1983

Показано, что аммониевые соли, содержащие β,γ-непредельную и способную к β-отщеплению 1-циан-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии порошка едкого кали в основном подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием непредельных α-диалкиламинонитрилов с разветвленной структурой.

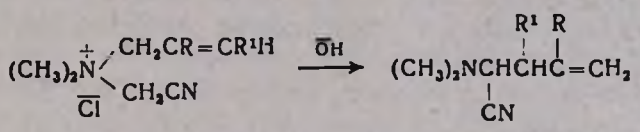
Табл. 2, библ. ссылок 4.

Аммониевые соли, содержащие наряду с цианметильной бензильную группу, в зависимости от условий реакции и природы алкильных групп у азота образуют либо чистый продукт перегруппировки Стивенса (1,2-перегруппировка), либо Соммеле (3,2-перегруппировка) или же их смесь. [1, 2]. Соли аналогичного строения, содержащие в качестве мигрирующей фурфурильную или β,γ-непредельную группу, образуют исключительно продукты 3,2-перегруппировки [2].

Показано также, что аммониевые соли, содержащие способную к β-отщеплению 1-карбметокси-3-алкенильную или 1-ацил-3-алкенильную группу, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия или порошка едкого кали в основном образуют продукты перегруппировки Стивенса [3, 4].

Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей I—VIII под действием эфирной суспензии порошка едкого кали. Исходными веществами для синтеза аммониевых солей IV—VIII служили продукты перегруппировки солей I и II и ранее полученный нитрил 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты [2].

Как и следовало ожидать [1, 2], перегруппировка солей I—III в вышеуказанных условиях происходит легко, и с хорошими выходами образуются соответствующие нитрилы ненасыщенных α-диалкиламинокарбоновых кислот (IX—XI) (табл. 1).

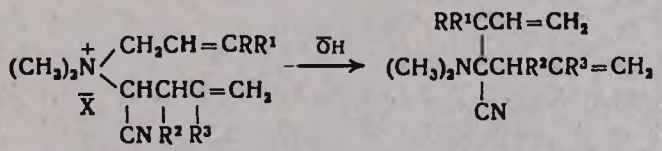


I—III IX—XI

I. R=CH_3, R^1=H; II. R=H, R=CH_3; III. R=H, $R^1=C_6H_5$

Кроме продуктов перегруппировки в результате реакции получаются также и продукты расщепления—соответствующие диметил-2-алкениламины с 7—12% выходами.

Как показали исследования, соли IV—VIII ведут себя аналогично своим карбалококсильным [3] и ацетонильным аналогам [4]; в аналогичных условиях из возможных конкурирующих реакций—стивенсовской перегруппировки и β-отщепления, в основном подвергаются перегруппировке.



IV—VIII XII—XVI

IV. R=R^1=R^2=R^3=H; V. R=R^2=R^3=H, $R^1=C_6H_5$; VI. R=R^1=CH_3, R^2=R^3=H; VII. R=R^1=R^3=H, $R^3=CH_3$; VIII. R=R^1=R^2=H, $R^2=CH_3$; IV, V, VII, VIII. X=Br; VI. X=Cl

Продукты расщепления—диметил-2-алкениламины образуются всего лишь с 7—10% выходами (по ГЖХ). Неаминные продукты реакции на-

ми не выделены, по всей вероятности, в условиях реакции они подвергаются осмолению.

Продукты перегруппировки XIII и XVI идентифицированы в неперегнанном виде, т. к. при перегонке они подвергаются разложению и осмолению.

Строение продуктов перегруппировки IX—XVI установлено данными ИК и ПМР спектров (табл. 2). На примере солей II, III, V, VI, содержащих заместители в положении 3 мигрирующей группы, установлено, что перегруппировка сопровождается аллильной изомеризацией мигрирующей группы (3,2-перегруппировка). В ИК спектре вместе с другими характерными полосами поглощения (табл. 2) найдены поглощения только концевой винильной группы и отсутствуют полосы поглощения, характерные для замещенной двойной связи.

В ПМР спектре соединений X, XI, XIII и XVI из-за наличия двух асимметричных атомов углерода протоны некоторых групп проявляются в виде двух наборов сигналов (табл. 2). Соотношение диастереомерных аминонитрилов составляет 1 : 2 для X, XI, XVI и ~1 : 1 для XIII.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР—в растворе CCl_4 на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц*. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС. ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка 2 *м*×4 *мм*, силиконовый эластомер Е-301, 5% на носителе «Chromaton N-AW» (0,20—0,25 *мм*), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 *мл/мин*, температура 80—200°, l=2 *м*, d=3 *мм*.

Таблица 1

Результаты перегруппировки солей I—VIII под действием эфирной суспензии порошка едкого кали

Исходная соль*	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
I	IX	65	69—70/7	1,4500	69,71	10,19	20,23	69,56	10,14	20,29
II	X	58	62—64/6	1,4445	70,05	10,43	20,41	69,56	10,14	20,29
III	XI	85	80—82**	—	77,73	8,13	14,14	78,00	8,00	14,00
IV	XII	85	70—72/2	1,4700	73,05	10,00	17,31	73,17	9,75	17,07
V	XIII	60	—***	1,5462	80,49	8,43	11,24	80,00	8,33	11,66
VI	XIV	78	104/5	1,4810	75,29	10,29	14,80	75,00	10,42	14,58
VII	XV	87	99—101/7	1,4800	74,00	10,23	15,45	74,16	10,11	15,73
VIII	XVI	63	—***	1,4860	74,42	10,07	15,63	74,15	10,11	15,73

* Все соли гигроскопичны.

** Температура плавления.

*** Вещества не перегонялись.

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений IX—XVI

Соединение	ИК спектры, $см^{-1}$	Спектр ПМР, *м. д.* (*J*, *Гц*)
IX	990, 1655, 2235, 3090, 3020	1,78 т (3H, $=CCH_3$, ~1,5), 2,28 с (6H, NCH_3), 2,40 д (2H, $\underline{CH_2}CH$, 8,0), 3,62 т (1H, $\underline{CH}CH_2$), 4,90 м (2H, $=CH_2$, ~1,5)
X*	925, 990, 1640, 2230, 3087, 3020	1,08 д и 1,19 д (3H, $\overset{*}{C}H\underline{CH_3}$, 6,7), 2,26 с и 2,28 с (6H, NCH_3), 2,15—2,65 м (1H, $\overset{*}{C}H\underline{CH_3}$), 3,10 д и 3,17 д (1H, $N\overset{*}{C}H$, 10,5), 4,95—5,45 м (2H, $=CH_2$), 5,80 м (1H, $=CH$, 16,0, 8,6, 7,3)
XI*	920, 990, 1580, 720, 1595, 1640, 2235, 3035, 3065, 3085	2,22 и 2,33 с (6H, NCH_3), 3,60 с (1H, $N\overset{*}{C}H$), 3,61 д (1H, $\overset{*}{C}H\underline{Ph}$, 6,5), 4,9—5,35 м (2H, $=CH_2$), 5,8—6,3 м (1H, $=CH$), 7,30 м (5H, C_6H_5)
XII	925, 990, 1640, 2230, 3090	2,33 с (6H, NCH_3), 2,50 д (4H, $\underline{CH_2}CH=$, 7,0), 5,0—5,35 м (4H, $=CH_2$), 5,77 м (2H, $=\underline{CH}CH_3$, 18,0, 8,2, 7,0)
XIII*	925, 990, 1580, 1595, 1640, 2235, 3030, 3065, 3090, 720	2,30 и 2,42 с (6H, NCH_3), 2,50 д (2H, $\underline{CH_2}CH=$, ~7), 3,71 и 3,76 д (1H, $\overset{*}{C}H\underline{Ph}$, 8,0), 4,8—5,3 м (4H, $=CH_2$), 5,4—6,5 м (2H, $=CH$), 7,30 м (5H, C_6H_5)
XIV	925, 990, 1640, 2240, 3085	1,20 с (6H, CCH_3), 2,55 с (6H, NCH_3), ~2,6 м (2H, $\overset{*}{C}\underline{CH_3}$), 4,9—5,35 м (4H, $=CH_2$), 5,88 м (1H, $CH_2\underline{CH}=$, 17,3, 9,5, 6,7), 6,00 м (1H, $=CH$, 17,3, 10,0)
XV	895, 925, 990, 1640, 1655, 2235, 3090	1,87 т (3H, $=CCH_3$, ~1,5), 2,32 с (6H, NCH_3), 2,4—2,7 м (4H, CH_2), 4,97 м (2H, $=CH_2$, ~1,5), 4,9—5,3 м (2H, $CH=\underline{CH_2}$), 5,80 м (1H, $=CH$, 18,0, 8,7, 6,2)
XVI*	925, 980, 1640, 2230, 3085	1,08 д и 1,20 д (3H, $\overset{*}{C}H\underline{CH_3}$, 7,0), 2,25 с и 2,35 с (6H, NCH_3), 2,4—3,0 м (3H, CH_2 и $\underline{CH}CH_3$), 4,9—5,35 м (4H, $=CH_2$), 5,5—6,3 м (2H, $=CH$)

* Двойной набор данных ПМР спектров для некоторых сигналов обусловлен двумя диастереоизомерными формами.

Общее описание перегруппировки солей I—VIII. К 0,03—0,04 моля испытуемой соли в 30—40 *мл* абс. эфира добавляли 0,06—0,08 моля порошка КОН. При необходимости для начала реакции добавляли несколько капель ДМСО или метанола. Реакционную смесь время от времени встряхивали и охлаждали водой, а после окончания экзотермической реакции нагревали 10—15 *мин* при 30—35°, затем добавляли воду. Эфирный слой отделяли, водный еще раз экстрагировали эфиром.

Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. Перегонкой выделяли продукты реакции. В случае солей V, VI и VIII, полученное вещество после отгонки эфира 30 *мин* выдерживали в вакууме (2 *мм*) при 70—80°, затем снимали спектры ИК и ПМР. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Продукты расщепления—диметил-2-алкениламины идентифицировали по данным ГЖХ сравнением с известными образцами. Выход 7—12%. Согласно данным спектров ПМР, соединение XIII содержит 4—5% диметил(3-фенилаллил)амина, а соединение XVI—небольшое количество неидентифицированного соединения.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXVIII. 1-ՑԻԱՆ-3-ԱԼԿԵՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Վ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ β,γ-չհագեցած խմբի հետ մեկտեղ β-պոկման ընդունակ 1-ցիան-3-ալկենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ եթերային միջավայրում հիմնականում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման՝ առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով չհագեցած α-դիալկիլամինոնիտրիլներ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXVIII. THE STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 1-CYANO-3-ALKENYL GROUPS CAPABLE OF β-ELIMINATION

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

It has been shown that ammonium salts containing β,γ-unsaturated groups together with 1-cyano-3-alkenyl ones capable of β-elimination undergo mainly a Stevens rearrangement under the action of etherial sodium alcoholate or powder potassium hydroxide with the formation of branched α-dialkylamino nitriles.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян,* Авт. свид. № 732249, Бюлл. изобр. № 17 (1980).
2. *С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабаян,* ЖОрХ, 18, 1862 (1982).
3. *С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 31, 833 (1978).
4. *В. В. Григорян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).