

4. A. V. Kiselev, D. L. Markosyan, *Chromatographia*, 17, 526 (1983).
5. A. B. Киселев, P. C. Петрова, ДАН СССР, 272, 1415 (1983).
6. E. V. Kalashnikova, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova, D. P. Poshkus, *Chromatographia*, 12, 799 (1979).
7. B. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Изд. «Химия», Л., 1974, стр. 339.
8. Ч. О. Каджар, Г. А. Абдуллаев, Л. М. Иманов, Изв. АН АзССР, сер. физ.-мат. наук, № 4, 46 (1971).
9. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 341.
10. T. Pedersen, N. Larsen, L. Nygaard, *J. Mol. Struct.* 4, 59 (1969).
11. H. C. Watson, A. Hargreaves, *Acta Crystall.* 11, 556 (1958),
12. Э. Илиз, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, Изд. «Мир», М., 1969, стр. 80.
13. H. I. Gelse, H. R. Buys, F. C. Mijlhoff. *J. Mol. Struct.*, 9, 447 (1971).
14. Е. Б. Полотнюк, Канд. дисс., М., 1982.

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 37—43 (1985 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952+547.333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛХХХ. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ 3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ
СТИВЕНСА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
2-АЛКЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1983

Методом ПМР спектроскопии изучена сравнительная скорость термической изомеризации продуктов 3,2-перегруппировки (I—VIII) в продукты 1,2-перегруппировки Стивенса (IX—XIV). Установлено, что заместители в α -положении к азоту ускоряют термическую изомеризацию в порядке: $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$, а β -заместители — $\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3$. Показано, что α -заместители электроотрицательного характера по своему влиянию на скорость термической изомеризации располагаются в следующем порядке: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{COOCH}_3 > \text{CONH}_2 \gg \text{C}\equiv\text{N}$.

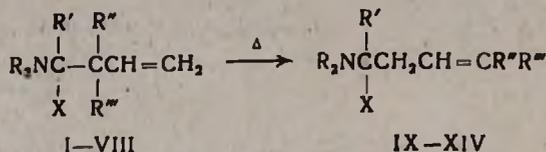
Табл. 3, библиограф. ссылки 10.

Продукты 3,2-перегруппировки Стивенса солей аммония, содержащих наряду с фенацильной, ацетонильной или карбалкоксиметильной 3-метил-2-бутенильную или фенилаллильную группу, при нагревании подвергаются термической изомеризации с образованием продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса [1—4].

Показано, что наличие метильного [4] или аллильного [5] заместителя в α -положении к азоту в указанных соединениях оказывает благоприятное влияние на ход термической изомеризации.

Джемисон и Оллис [3] изучили влияние α -заместителей, таких как бензоил, *p*-нитрофенил, карбметоксил и ацетил, на скорость термической изомеризации продуктов перегруппировки четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-стил-2-бутенильную или 3-фенилаллильную группу. При этом они наблюдали явно выраженный эффект заместителя. На примере производных флуорена ими изучена и стереохимия термической изомеризации [6].

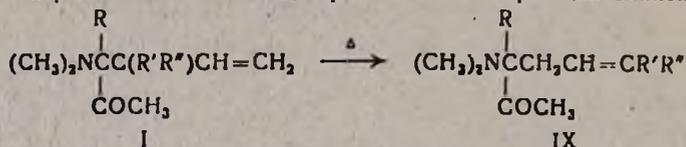
Настоящее сообщение посвящено изучению влияния структурных факторов на скорость термической изомеризации соединений I—VIII (табл. 1—3).



С этой целью через определенные промежутки времени брались пробы, снимались ПМР спектры и определялось соотношение исходных веществ и продуктов их термической изомеризации.

Таблица 1

Влияние α - и β -заместителей на ход термической изомеризации аммоноketонов Ia—з

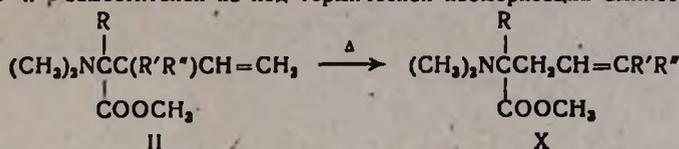


Соединение	Исходное соединение I			Температура реакции, °C	Продолжительность, мин (ч)	Продукт термич. изом. (IX)	Процентное соотношение	
	R	R'	R''				I	IX
Ia	H	CH ₃	CH ₃	160	1	IXa	75	25
					3		60	40
					6		44	56
					10		30	70
Iб	CH ₃	CH ₃	CH ₃	160	1	IXб	20	80
					3		0	100
Iв	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃	160	1	IXв	15	85
					3		0	100
Iг	H	H	CH ₃	180	(3)	—	100	0
Iд	H	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	180	(1)	IXд	60	40
					(2)		28	72
					(4,5)		10	90
					(5,5)		7	93
Iе	CH ₃	H	CH ₃	180	(1)	IXе	90	10
					(3)		75	25
Iж	H	H	C ₆ H ₅	160	1	IXж	70	30
					3		55	45
					10		7	93
Iз	CH ₃	H	C ₆ H ₅	160	1	IXз	6	94
					3		0	100

Данные табл. 1,2 свидетельствуют, что введение метильного или аллильного заместителя в α -положение к азоту сильно увеличивает окорость термической изомеризации, что особенно заметно у аминоэфиров II, причем большее ускоряющее действие оказывает аллильный заместитель (табл. 2).

Таблица 2

Влияние α - и β -заместителей на ход термической изомеризации аминоэфиров Па-з

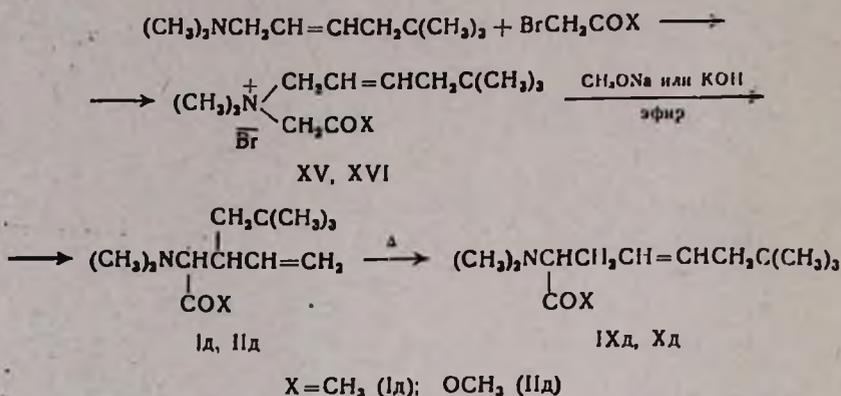


Соединение	Исходное соединение II			Температура реакции, °C	Продолжительность, мин (ч)	Продукт термич. изомер. (X)	Процентное соотношение	
	R	R'	R''				II	X
IIa	H	CH ₃	CH ₃	180	(1)	Ха	92	8
					(5)		65	35
					(15)		20	80
IIб	CH ₃	CH ₃	CH ₃	140	15	Xб	70	30
				160	15		10	90
				160	20		3	97
IIв	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃	140	15	Xв	8	92
				160	5		0	100
IIг	H	H	CH ₃	180	(10)	—	100	0
IIд	CH ₃	H	CH ₂ C(CH ₃) ₂	180	(5,5)	Xд	98	2
IIе	CH ₃	H	CH ₃	180	(1)	Xe	100	0
					(3)		97	3
					(5)		95	5
IIж	H	H	C ₆ H ₅	180	5	Xж	60	40
					10		30	70
					15		95	5
IIз	CH ₃	H	C ₆ H ₅	140	15	Xз	55	45
				160	15		5	95

Из этих таблиц видно также, что и заместители в β -положении к азоту оказывают сильное влияние на скорость термической изомеризации. Так, соединение Iг не изомеризуется даже при 3-часовом нагревании при 180° и осмоляется, в то время как соединение Iж уже при 160° почти полностью изомеризуется за 10 мин. Аналогичная картина наблюдается и при замене водорода в β -положении соединения Iг на метильную группу (соединение Ia, табл. 1). У карбметоксипаналогов (II а, г, ж) соединений Ia, г, ж наблюдается та же закономерность с той лишь разницей, что они более устойчивы к термической изомеризации (табл. 2). Аминоэфир II г не изомеризуется даже при 10-часовом нагревании при 180°.

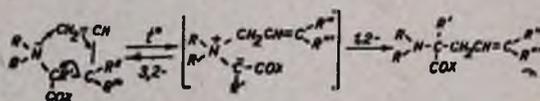
Различное влияние метильного и фенильного заместителей в β -положении в соединениях Iг, ж, а также II г, ж (табл. 1 и 2) на ход тер-

мической изомеризации может быть обусловлено как пространственными, так и электронными факторами. Если бы определяющую роль играли пространственные факторы, то замена фенильной группы в Iж и IIж на более объемистую трет-бутильную (Id и IID) должна была ускорить термическую изомеризацию.



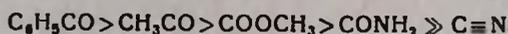
Опыты показали, что соединение Id в отличие от Ig подвергается термической изомеризации, однако намного медленнее, чем Iж, а аминоэфир IID практически не изомеризуется (~2%).

На основании полученных данных можно предположить, что β-заместители оказывают на скорость термической изомеризации, в основном, электронное влияние. Эти данные согласуются с ранее предложенной нами для термической изомеризации схемой [2], согласно которой следует ожидать, что фенильная группа или две метильные группы в β-положении к азоту (Iа, ж, IIа, ж) могут способствовать стадии разрыва С—С связи при образовании промежуточного илида, который далее при высокой температуре постепенно превращается в термодинамически более устойчивый продукт 1,2-перегруппировки.



Приведенные в таблице данные свидетельствуют, что природа алкильных групп у азота также оказывает влияние на скорость термической изомеризации. Так, при замене метильных групп у азота в Iа и IIа на этильные (V, VI) (табл. 3) скорость изомеризации увеличивается довольно сильно.

В табл. 3 сравниваются также данные термической изомеризации соединений, содержащих в α-положении электроотрицательные заместители. Согласно приведенным данным, эти группы по способности ускорять термическую изомеризацию можно расположить в следующем порядке:



Таким образом, полученные данные говорят в пользу предложенной схемы термической изомеризации [2].

эфира, 2 г (0,036 моля) порошкообразного едкого кали и несколько капель ДМСО (для начала реакции). Реакционная колба время от времени встряхивается и охлаждается. После окончания экзотермической реакции в реакционную смесь добавляется вода и отделяется эфирный слой, водный экстрагируется эфиром. Перегонкой получено 3 г (79%) 3-диметиламино-4-винил-6,6-диметил-2-гептанона (Iд), т. кип. 80—81°/3 мм, n_D^{20} 1,4590. Найдено %: С 73,62; Н 11,96; N 6,70. $C_{13}H_{25}NO$. Вычислено %: С 73,93; Н 11,84; N 6,63. ИК спектр, cm^{-1} : 925, 1645, 3080 ($CH=CH_2$), 1715 ($COCH_3$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,88 с и 0,91 с (9H, CH_3C), 1,0—1,3 м (2H, CH_2), 1,96 с и 2,07 с (3H, CH_3CO), 2,30 с и 2,36 с (6H, NCH_3), 2,6—3,2 м (2H, $CHCH$), 4,80—5,20 м (2H, $CH_2=$), 5,35—5,95 м (1H, $CH=$).

Перегруппировка бромистого диметил(5,5-диметил-2-гексенил)карбметоксиметиламмония (XVI). К 9,2 г (0,03 моля) соли, полученной взаимодействием диметил(5,5-диметил-2-гексенил)амин [10] с метиловым эфиром бромуксусной кислоты в эфире, добавляется эфирная суспензия 0,06 моля метилата натрия и несколько капель ДМСО. Аналогично предыдущему получено 3,8 г (57%) метилового эфира 2-диметиламино-3-винил-5,5-диметилгексановой кислоты (IIд), т. кип. 93—94°/6 мм, n_D^{20} 1,4530. Найдено %: С 68,96; Н 10,92; N 6,24. $C_{13}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 68,72; Н 11,01; N 6,17. ИК спектр, cm^{-1} : 920, 1640, 3090 ($-CH=CH_2$), 1730 ($C=O$). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,86 с и 0,90 с (9H, CH_3C), 1,0—1,3 м (2H, CH_2), 2,20 с и 2,24 с (6H, NCH_3), 2,5—3,0 м (2H, $CHCH$), 3,56 с и 3,65 с (3H, OCH_3), 4,85—5,15 м (2H, $CH_2=$), 5,3—5,9 м (1H, $CH=$).

Термическая изомеризация 3-диметиламино-4-винил-6,6-диметил-2-гептанона (Iд) в 3-диметиламино-8,8-диметил-5-нонен-2-он (IXд). 2 г (0,09 моля) аминокетона Iд нагревалось при 180° 7 ч, затем перегонялось. Получено 1,3 г (65%) аминокетона IXд, т. кип. 101—102°/3 мм, n_D^{20} 1,4640. Найдено %: С 74,12; Н 12,09; N 6,85. $C_{13}H_{25}NO$. Вычислено %: С 73,93; Н 11,84; N 6,63. ИК спектр, cm^{-1} : 1680 ($C=C$), 1710 ($COCH_3$). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,84 с (9H, CH_3C), 1,82 д [2H, $CH_2C(CH_3)_2$, J 5,8 Гц], 2,06 с (3H, $COCH_3$), 2,25 с (6H, NCH_3), 2,1—2,3 м (2H, CH_2CHCO), 2,7—3,0 м (1H, NCH), 5,2—5,5 м (2H, $CH=$).

В аналогичных условиях из 2 г (0,0088 моля) аминэфира IIд получено 1,84 г (92%) смеси аминэфира IIд и продукта его термической изомеризации—метилового эфира 2-диметиламино-7,7-диметил-4-октеновой кислоты (Xд) с процентным соотношением ~98 : 2 (ГЖХ, ПМР).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՍՈՒՄ

CLXXIX. ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԳՈՐԾՈՆԵՐԻ ԱԶԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՏԻՎԵՍՅԱՆ 3,2-ՎԵՐԱՆՄԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ԻՉՈՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԳՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ, Ո. Մ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

ՄՄԻ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է ստիվենսյան 3,2-վերահամբավորման արգասիքները 1,2-վերահամբավորման արգասիքների շեր-

մային իզոմերացման համեմատական արագությունը: Հաստատված է, որ սոդոտի նկատմամբ α -դիրքում գտնվող տեղակալիչները ջերմային իզոմերացումն արագացնում են հետևյալ կարգով՝ $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$, իսկ β -տեղակալիչները՝ $\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CH}_3$: Ցույց է տրված նաև, որ էլեկտրաբացասական բնույթ ունեցող α -տեղակալիչները ջերմային իզոմերացման վրա ունեցած իրենց ազդեցությամբ դասվում են հետևյալ կարգով՝ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{COOCH}_3 > \text{CONH}_2 \gg \text{C}\equiv\text{N}$.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXIX. THE INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS ON THE THERMIC ISOMERIZATION RATE OF THE STEVENS 3,2-REARRANGEMENT PRODUCTS

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

The comparative thermic isomerization rate of the Stevens 3,2-rearrangement products into those of 1,2-rearrangement has been investigated NMR spectroscopy. It has been established that the thermal isomerization is promoted by substituents at the α -position as regards to nitrogen in the following order: $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH} > \text{CH}_3 > \text{H}$, while in the case of β -substituents: $\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CH}_3$. It has been shown also that α -substituents of electronegative nature are situated as follows: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{COOCH}_3 > \text{CONH}_2 \gg \text{C}\equiv\text{N}$ regarding their influence upon the thermic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. W. Jemison, W. D. Ollis, Chem. Comm., 1969, 294.
2. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 30, 233 (1977).
3. R. W. Jemison, T. Laird, W. D. Ollis, J. J. Sutherland, J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, 1458.
4. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, В. С. Восканян, Г. А. Паносян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 17, 1811 (1981).
5. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, В. В. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 35, 316 (1982).
6. R. W. Jemison, W. D. Ollis, J. J. Sutherland, J. Tannock, J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, 1462.
7. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
8. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
9. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, К. П. Кирамиджян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 23, 602 (1970).
10. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 25 (1966).