

1. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — ЖОРХ, 1981, т. 17, вып. 7, с. 1413.
2. Авт. свид. 925934 (СССР)/Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — Бюлл. изобр., 1982, № 17.
3. Маиров М. В., Держинский А. Р., Кучеров В. Ф. — Изв. АН СССР, ХИ, 1965, № 8, с. 1460.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 300—306 (1986 г.)

УДК 542.947+547.333'5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХСХV. СИНТЕЗ АМИДОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ α -ДИМЕТИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ СТИВЕНСА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1986

Соли аммония, содержащие наряду с N-метил-, N-бензил- или N-циклогексиламидометильной группу аллильного типа, под действием бензольной суспензии гидроксида калия при 60—65° подвергаются исключительно 3,2-перегруппировке с образованием соответствующих монозамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот. Соли аналогичного строения, содержащие в качестве мигрирующей бензильную группу, в тех же условиях образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле с большим преобладанием последних. Показано, что соли, содержащие наряду с бутил-2-ильной незамещенную или N-метилзамещенную амидометильную группу, подвергаются исключительно гофманновскому расщеплению.

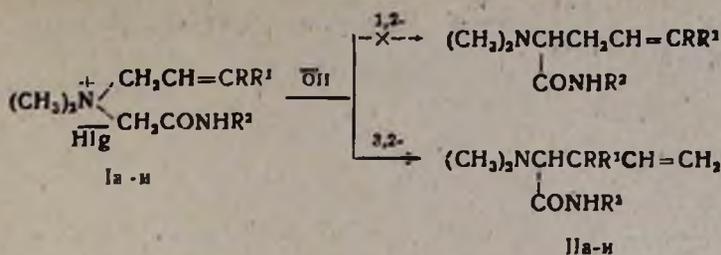
Табл. 3, библиограф. ссылки 2.

Ранее нами было показано [1, 2], что синтез незамещенных и N,N-диалкилзамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот с хорошими выходами можно осуществить перегруппировкой Стивенса соответствующих четвертичных аммониевых солей под действием бензольной суспензии гидроксида калия при 60—65°.

Целью настоящей работы является синтез монозамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот на основе перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей N-метил-, N-циклогексил- или N-бензиламидометильную группу.

Исследования показали, что перегруппировку солей Ia-и, содержащих в качестве мигрирующих группы аллильного типа, успешно можно осуществить в указанных выше условиях, а именно под действием гидроксида калия в бензоле при 60—65° (табл. 1).

На примере солей Ib, в, д, е, з, и, содержащих заместители в положении 3 мигрирующей группы, показано, что реакция идет региоспецифично: из возможных конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок имеет место исключительно 3,2-перегруппировка. Выходы продуктов реакции хорошие (60—87%).

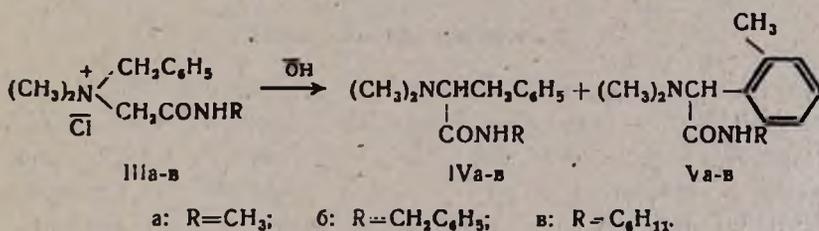


- а: R=R¹=H, R²=CH₃; б: R=R¹=R²=CH₃; в: R=H, R¹=C₆H₅, R²=CH₃;
 г: R=R¹=H, R²=CH₂C₆H₅; д: R=R¹=CH₃, R²=CH₂C₆H₅;
 е: R=H, R¹=C₆H₅, R²=CH₂C₆H₅; ж: R=R¹=H, R²=C₆H₁₁;
 з: R=R¹=CH₃, R²=C₆H₁₁; и: R=H, R¹=C₆H₅, R²=C₆H₁₁;
 Hg = Cl (16, д. з), Br (Ia, в, г, е, ж, и).

Строение всех полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров, а индивидуальность — методом ГЖХ. В ИК спектрах продуктов перегруппировки IIa-и имеются полосы поглощения, характерные для концевой винильной (915—920, 965—970, 3080—3090, 1640—1645 см⁻¹) и амидной (1570—1580 см⁻¹) групп, а в ПМР спектрах — сигналы в области ~4,7—6,3 м. д., характерные для винильных протонов (табл. 3).

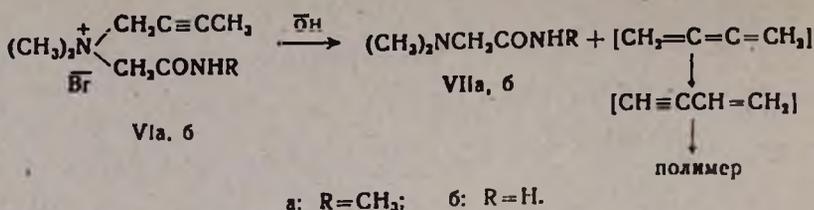
В аналогичных условиях аммониевые соли IIIa-в, сочетающие N-метил-, N-бензил- или N-циклогексиламидометильную группу с бензильной, образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле (табл. 2). Реакция идет региоселективно с большим преобладанием продукта перегруппировки Соммле.

Как видно из данных табл. 2, замена метильной группы у амидного атома азота на более объемную бензильную или циклогексильную, приводит к заметному увеличению доли продукта перегруппировки Стивенса в смеси.



Следует отметить, что в случае соли IIIa повторной перекристаллизацией удается получить чистый продукт перегруппировки Соммле (Va) с выходом 53,5% (табл. 1).

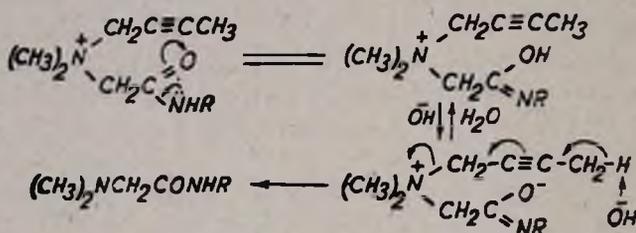
В ходе исследований нами сделана попытка вовлечь в перегруппировку также соль VIa, содержащую наряду с N-метиламидометильной бутин-2-ильную группу. Однако оказалось, что при взаимодействии с бензольной суспензией гидроксида калия соль VIa в отличие от ранее изученного дизамещенного аналога [2] подвергается гофмановскому расщеплению с образованием N-метиламида диметиламиноуксусной кислоты (VIIa) и винилацетилена с количественными выходами.



Винилацетилен в условиях реакции в основном подвергается полимеризации.

Для сравнения в аналогичных условиях изучено поведение соли VIб с незамещенной амидометильной группой. Опыты показали, что и соль VIб полностью подвергается гофманновскому расщеплению.

Полученные результаты относительно солей VIа, б, по-видимому, можно объяснить существованием имидат-аниона, затрудняющего или дообразование и тем самым способствующего гофманновскому расщеплению.



Не исключается и путь образования продуктов расщепления внутримолекулярно по 9-членному циклическому механизму.

При взаимодействии солей I и III с гидроксидом калия в бензоле наряду с продуктами перегруппировки образуются и продукты расщепления. Согласно данным ГЖХ анализа, общие выходы аминных продуктов расщепления составляют 8—17%.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР—в ДМСО 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 апиезон 5% на «Chromatop N-AW-HMDS» (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 120—220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общая методика синтеза. К суспензии 0,03 моля соли I или III в 30—40 мл абс. бензола добавляли 0,06 моля порошкообразного гидроксида калия и несколько капель абс. ДМСО для начала реакции. Смесь выдерживали при 60° 1 ч. время от времени перемешивая. Продукт реакции экстрагировали эфиром (бензолом), растворители отгоняли под вакуумом водоструйного насоса на кипящей водяной бане. В случае солей IIIа-в ГЖХ хроматографированием остатка определяли процентное содержание продуктов перегруппировки IVа-в и Va-в (табл. 2). В случае солей Iб, в, д, е, з, и остаток промывали *n*-гептаном;

Физико-химические характеристики соединений IIa-н и Va

Исходная соль (т. пл., °C)	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт ст) (т. пл., °C)	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν , см^{-1}
				C	H	N	C	H	N	
Ia (115–116)	IIa	66	99–100/3 ^a	61,35	10,10	17,90	61,54	10,26	17,95	920, 980, 1640, 3090 (=CH ₂), 1670 (C=O), 3250–3360 (NH)
Iб (166–168)	IIб	61	(83–85)	65,71	11,24	15,63	65,22	10,87	15,22	920, 1640, 3090 (=CH ₂), 1660 (C=O), 3260–3340 (NH)
Iв (118–119)	IIв	80	(155–156)	72,11	8,20	12,02	72,40	8,62	12,07	710, 770, 930, 1580, 1600, 3035, 3080 (C=C), 1670 (C=O), 3240–3360 (NH)
Iг (гигр.)	г	63	175–176/5 ^b	73,00	12,21	12,43	72,41	12,62	12,06	710, 770, 920, 1640, 3030, 3065, 3080 (C=C), 1675 (C=O), 3260–3390 (NH)
Iд (гигр.)	IIд	74	158–160/2 ^b	75,52	9,55	9,44	76,00	9,33	9,33	720, 760, 920, 980, 1560, 1600, 1630, 3090 (C=C), 1660 (C=O), 3270–3390 (NH)
Iе (гигр.)	IIе	75	(152–153)	78,31	8,25	9,24	77,92	7,79	9,09	710, 780, 920, 990, 1590, 1600, 1630, 3035, 3075, 3080 (C=C), 1660 (C=O), 3290–3310 (NH)
Iж (гигр.)	IIж	60	156–157/6 ^b	70,03	10,57	12,40	69,64	10,71	12,50	920, 1635, 3070 (=CH ₂), 1680 (C=O), 3270–3330 (NH)
Iз (137–138)	IIз	65	(121–123)	69,96	10,72	11,45	71,43	11,11	11,11	915, 1635, 3090 (=CH ₂), 1660 (C=O), 3240–3330 (NH)
Iи (124–125);	IIи	87	(138–140)	75,52	9,55	9,44	76,00	9,33	9,33	720, 760, 920, 980, 1560, 1600, 1630, 3090 (C=C), 1660 (C=O), 3270–3390 (NH)
IIIa (155–157)	Va	53,5	(65–66)	70,21	9,00	13,60	69,90	8,74	13,59	720, 765, 1595, 3035, 3065 (C=C), 1660 (C=O), 3250–3350 (NH)

Примечание: ^a n_D^{20} 1,4730; ^b n_D^{20} 1,5440; ^в после перегонки сразу кристаллизуется.

перекристаллизацией из абс. этанола выделяли продукты перегруппировки. В остальных случаях продукты реакции выделяли перегонкой (табл. 1). Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1 и 3.

Таблица 2
Результаты перегруппировки солей IIIa-в под действием бензольной суспензии гидроксида калия при 60–65°

Исходная соль (т. пл., °С)	Соотношение продуктов перегруппировок		Общий выход, %
	Стивенса (IVa-в)	Сомме (Va-в)	
IIIa (155–157)	7	93	78
IIIб (гигр.)	20	80	45
IIIв (гигр.)	20	80	62

Таблица 3

ПМР спектры соединений IIa, б, д, ж и Va

Соединение	ПМР спектр, δ, ж, д. (в ДМСО)
IIa	2,22 с (6H, NCH ₃); 2,1–2,6 м (2H, CH ₂); 2,70 д (3H, NHCH ₃ ; J=5,3 Гц); 2,88 т (1H, NCH; J=6,0 Гц); 4,8–5,3 м (2H, CH ₂ =); 5,5–6,2 м (1H, CH=); 7,1–7,7 м (1H, NH)
IIб	1,02 и 1,06 с (6H, CH ₃ C); 2,28 с (6H, NCH ₃); 2,70 д (3H, NHCH ₃ ; J=5,3 Гц); 2,73 с (1H, NCH); 4,7–5,1 м (2H, CH ₂ =); 5,8–6,3 м (1H, CH=); 6,8–7,5 м (1H, NH)
IIд	1,02 с (6H, CH ₃ C); 1,24 с (6H, NCH ₃); 2,64 с (1H, NCH); 4,25 д (2H, NHCH ₃ ; J=6,0 Гц); 4,7–5,1 м (2H, CH ₂ =); 6,15 д. д. (1H, CH=, J ₁ =17,5, J ₂ =10,6); 6,8–7,2 м (1H, NH)
IIж	1,1–2,5 м (13H, CH ₂ CH=, C ₆ H ₁₁); 2,20 м (6H, NCH ₃); 2,74 т (1H, NHC); 4,8–5,2 м (2H, CH ₂ =); 5,5–6,0 м (1H, CH=); 6,4–6,9 м (1H, NH)
Va	2,15 с (6H, NCH ₃); 2,34 с (3H, CH ₃ Ag); 2,62 д (3H, NHCH ₃ ; J=5,2 Гц); 3,86 с (1H, NCH); 6,8–7,5 м (5H, C ₆ H ₄ , NH)

Взаимодействие аммониевых солей VIa, б с гидроксидом калия. К суспензии 5 г (0,021 моля) соли VIб в 30 мл абс. бензола добавляли 2,4 г (0,042 моля) порошкообразного гидроксида калия и несколько капель абс. ДМСО для начала реакции. Смесь кипятили 0,5 ч, затем добавляли воду. Нерастворимую часть отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили в эксикаторе над пентоксидом фосфора. Получено 0,5 г (50%) кристаллического вещества (полимер винилацетилена), которое

не плавится до 350°. Найдено %: С 91,52; Н 8,20. C_4H_4 . Вычислено %: С 92,31; Н 7,69.

Из фильтрата бензолом экстрагировали продукт реакции; бензол отгоняли под вакуумом водоструйного насоса. В остатке 1,9 г (90%) амида диметиламиноуксусной кислоты (VII6), т. пл. 61—62° (из этанола). ИК спектр, cm^{-1} : 1670 (C=O), 3260—3310 (N-H). Найдено %: С 47,31; Н 9,71; N 27,21. $C_4H_{10}N_2O$. Вычислено %: С 47,06; Н 9,80; N 27,45.

Аналогично из 7,5 г (0,03 моля) соли VIa и 3,4 г (0,06 моля) гидроксида калия получено 0,8 г (54%) полимера и 3,2 г (92%) N-метиламида диметиламиноуксусной кислоты, т. кип. 75—77°/3 мм, после перегонки сразу кристаллизуется. Найдено %: С 51,51; Н 10,48; N 24,05. $C_5H_{12}N_2O$. Вычислено %: С 51,72; Н 10,34; N 24, 14. ИК спектр, cm^{-1} : 1675 (C=O), 3260—3300 (N-H).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCV. ԶԱԿԵՑԱՍ α -ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՎԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՍԹԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱՆՄԲԱՎՈՐՄԱՄԲ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐԻԱՆ, Ո. Ս. ՎՍԿԱՆԻԱՆ, Տ. Լ. ԴԱԶԻՆԱ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

N-Մեթիլ-, N-բենզիլ- կամ N-ցիկլոհեքսիլամիդմեթիլային խմբի հետ մեկտեղ ալիլային խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I) կալիումի հիդրօքսիդի բենզոլային սուսպենզիայի ազդեցությամբ 60—65°-ում ենթարկվում են բացառապես 3,2-վերախմբավորման, առաջացնելով շահագնացած α -դիմեթիլամինոկարբոնաթթուների համապատասխան մոնոտեղակաված ամիդները (II): Նման կառուցվածքի այն աղերը, որոնցում որպես տեղափոխվող խումբ հանդես է գալիս բենզիլ խումբը (III), նույն պայմաններում առաջացնում են Սթիվենսի և Սոմմերի վերախմբավորումների արգասիքների խառնուրդ (IV, V), վերջիններիս գերակշռությամբ: Ցույց է տրված, որ 2-բուտիլիլ խմբի հետ մեկտեղ շտեղակաված կամ N-մեթիլտեղակաված ամիդմեթիլ խումբ պարունակող աղերը (VI) նույն պայմաններում ենթարկվում են բացառապես հոֆմանյան ճեղքման:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCV. SYNTHESIS OF UNSATURATED α -DIMETHYLAMINOCARBOXYLIC ACID AMIDES BY THE STEVENS REARRANGEMENT

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

Ammonium salts containing N-methyl, N-benzyl or N-cyclohexylamidomethyl groups together with one of allyl or benzyl type (I) have been found to undergo exclusively 3,2-rearrangement by the interaction of a suspension of potassium hydroxide in benzene at 60—65°, with the formation of the corresponding monosubstituted amides of unsaturated α -dimethylaminocarboxylic acids (II). Those salts of similar structure

where the benzyl group represents the migrating one (III) form a mixture of Stevens and Somme rearrangement products (IV, V) the latter predominating.

It has been shown that salts containing non-substituted or N-methylsubstituted amidomethyl groups (VI) together with a 2-butynyl one undergo exclusively a Hoffman cleavage only under similar conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 581.
2. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 306—309 (1986 г.)

УДК 547.333±547.35+547.362+547.415

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХСVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИНОВ ПЕНТЕН-4-АЛЕЙ С БРОММАГНИЕВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. М. ГАЛОЯН, Ф. С. КИНОЯН и А. Т. БАБАЯН

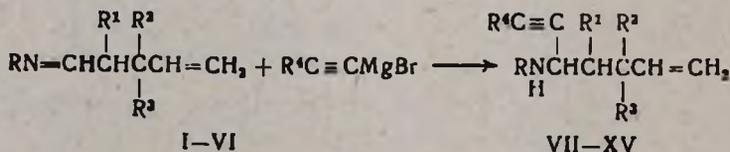
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19/III 1986

Взаимодействием иминнов пентен-4-алей с броммагниевыми производными ацетиленовых соединений получены 1,3-дизамещенные пропаргиламины.

Табл. 1, библи. ссылок 7.

Ранее нами был разработан метод получения иминнов [1]. Интересно было исследовать синтетические возможности этих иминнов. В настоящей работе осуществлено их взаимодействие с ацетиленовыми магниорганическими соединениями. В качестве иминнов использовались имины пентен-4-алей [1, 2], в качестве ацетиленовых соединений — фенил-, N,N-диметиламинометил- и N,N-диэтиламиноэтилэтилнитилмагнийбромиды.



- I, VII. R=CH₂=CHCH₂, R¹=R²=R³=H; II, IX. R=C₆H₁₁, R¹=R²=R³=H;
 III, X. R=CH₂=CHCH₂, R¹=CH₃, R²=R³=H; IV, XI. R=трет.-C₄H₉, R¹=CH₃,
 R²=R³=H; V, XIII. R=C₆H₅CH₂, R¹=CH₃, R²=R³=H;
 VI, XV. R=CH₂=CHCH₂, R¹=H, R²=R³=CH₃, R⁴=C₆H₅;
 VIII. R=CH₂=CHCH₂, R¹=R²=R³=H; XII. R=трет.-C₄H₉, R¹=CH₃, R²=R³=H;
 R⁴=CH₂N(CH₃)₂; XIV. R=C₆H₅CH₂, R¹=CH₃, R²=R³=H; R⁴=(CH₂)₂N(C₂H₅)₂.

Результаты исследований приведены в таблице.