

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

### CCXIII. THE INFLUENCE OF THE STERIC FACTORS ON REGIOCHEMISTRY OF DEHYDROBROMINATION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-DIBROMOBUTYL GROUP. SYNTHESIS AND ANTIVIRAL ACTIVITY OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,2,3-TRIBROMOPROPYL GROUP

A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN, N. H. MARGARIAN,  
A. N. YEVSTROPOV, L. N. GRISHCHENKO, O. V. SHALAUROVA,  
V. E. YAVOROVSKAYA and A. T. BABAYAN

Dehydrobromination of ammonium salts containing 2,3-dibromobutyl group under the action of ethanolic solution of potassium hydroxide has been studied. The relationship between the regiochemistry of the reaction and the steric radius of alkyl groups at ammonium nitrogen has been found. By bromination of the salts containing 2-bromo-2-propenyl group the salts containing 2,2,3-tribromopropyl group have been synthesized, at the same time bromination of the salts containing 2-bromo-2-butenyl group doesn't result in the formation of addition reaction products.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1991, т. 27, вып. 5, с. 947.
2. Buckles R. E., Badler J. M., Thurmzler R. J. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 12, p. 4523.
3. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Евстропов А. Н., Яворовская В. Е., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 2, с. 752.
4. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Паносян Г. А., Бабаян А. Т., Евстропов А. Н., Яворовская В. Е. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с. 84.
5. Маркарян Н. О., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Евстропов А. Н. — Тезисы докладов X Конференции молодых ученых «Синтез и исследование биологически активных соединений», Рига, 1989, с. 36.
6. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 129.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 229—233 (1991 г.)*

УДК 547.333+547.313+547.314

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

#### ССХVI. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОПАРГИЛЬНУЮ И АЛЛИЛЬНОГО ТИПА ГРУППЫ

С. Т. КОЧАРЯН, А. М. ОСЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН,  
В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 1991

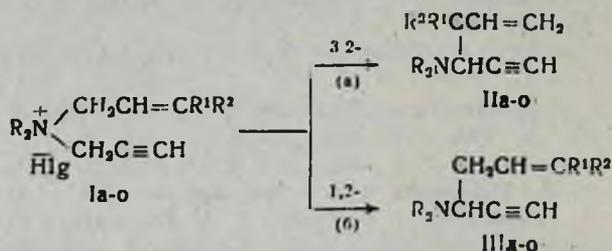
Показано, что соли аммония, содержащие наряду с пропаргильной группой аллильного типа, под действием бензолевой суспензии гидроксида калия вступают в

перегруппировку Стивенса с образованием непредельных аминов с терминальной ацетиленовой связью. В случае солей с 3-метил-бутен-2-ильной группой образуется смесь продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок с преобладанием последних.

Табл. 3, библ. ссылок 4.

В литературе имеется сравнительно небольшое количество работ, посвященных изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих пропаргильную группу [1—4]. Все эти работы относятся практически к таким аммониевым системам, в которых пропаргильная группа выступает в роли мигрирующей. Описывается лишь один пример, где пропаргильная группа выступает в качестве принимающей [4]. Так, было показано, что диэтилбензилпропаргиламонийбромид под действием порошка гидроксида калия с добавлением нескольких капель метанола образует 3-бензил-3-диэтиламинобутен-1 с 37% выходом.

Целью настоящей работы является изучение перегруппировки Стивенса аммониевых солей Ia-o, сочетающих пропаргильную и аллильную типа группы. Нами было показано, что при применении бензольной суспензии гидроксида калия (70—75°) указанные соли можно успешно вовлечь в перегруппировку, в результате чего получают непредельные амины с терминальной ацетиленовой связью (табл. 1).



а-д. R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; е, ж, з. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; и, к. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; л-о. R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>; а, е, и, л. R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б, ж, к, м. R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; в R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; г, з, н. R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; д, о. R<sub>2</sub>=O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; Hlg=Cl (а); Br (а-к, м-о).

Из вышеприведенной схемы видно, что для солей Ia-o возможна как 3,2-перегруппировка (а), так и 1,2-перегруппировка Стивенса (б). Нетрудно заметить, что выбор между этими направлениями можно сделать только на основании результатов перегруппировки солей Ie-o, содержащих γ-заместитель в мигрирующей группе. Согласно экспериментальным данным, соли е кротильной и циннамильной группами (Ie-к) из возможных перегруппировок вступают только в 3,2-перегруппировку (данные ИК и ПМР спектров).

В случае солей с γ,γ-диметилаллильной группой (Il-o) образуется смесь продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок с большим преобладанием вторых. Образование продуктов 1,2-перегруппировки, по-видимому, можно объяснить наличием двух метильных групп в γ-положении мигрирующей группы, создающих дополнительные стерические препятствия для осуществления 3,2-перегруппировки Стивенса.

Было изучено влияние природы алкильных групп у атома азота на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок (табл. 2).

Таблица 1

Физико химические характеристики соединений Па-к и Пл-о + Пш-о

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм. (т. пл., °С)	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
Па	43	55—60/48	1,4484	77,82	11,12	11,78	77,36	11,36	11,28
Пб	56	68—70/35	1,4456	78,03	11,21	9,79	78,88	11,92	9,20
Пв	50	68—70/40	1,4518	79,13	12,76	7,02	79,93	12,30	7,77
Пг	67	53—54/3	1,5110	80,74	10,89	8,05	80,43	11,05	8,53
Пд	79	68—70/2	1,4850	72,85	9,12	8,78	73,30	9,71	8,43
Пе	58	67/46	1,4478	78,89	11,15	10,01	78,21	11,67	10,13
Пж	54,5	79—82/25	1,4453	79,85	11,91	8,75	79,45	12,12	8,42
Пз	35	61—65/5	1,4746	80,13	11,91	7,05	80,84	11,31	7,85
Пи	41	98—105/3 (48—52)	—	83,15	9,75	6,13	83,95	9,06	6,99
Пк	35	102—110/4	1,527	84,00	9,00	6,99	84,16	9,71	6,13
Пл + Пш	42	52—51/19	1,4521	78,11	11,12	9,87	78,88	11,92	9,20
Пм + Пшм	68	68—71/17	1,4516	80,11	11,15	7,12	80,38	11,80	7,81
Пн + Пшн	28	88—93/8	1,4760	81,15	11,71	7,53	81,61	11,06	7,32
По + Пшo	43	89—94/5	1,4817	74,03	9,98	7,86	74,57	9,90	7,25

Таблица 2

Влияние размера алкильных групп у азота на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок солей Пл-о

Соединение	R <sub>2</sub>	Содержание продуктов, %	
		1,2-перегруппировки	3,2-перегруппировки
л	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23	77
м	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	31	69
н	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	28	72
o	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	29	71

Как видно из данных табл. 2, природа алкильных групп у атома азота существенно не влияет на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок солей Пл-о.

Строение продуктов перегруппировки установлено данными ИК и ПМР спектров, а чистота проверена методом ГЖХ.

В ИК спектрах соединений Па-к имеются полосы поглощений, характерные для концевой винильной (915—925, 975—990, 1635—1645, 3080—3090 см<sup>-1</sup>) и ацетиленовой групп (2110—2120, 3300—3320 см<sup>-1</sup>), в случае же смеси продуктов 3,2- и 1,2-перегруппировок Стивенса Пл-о и Пш-о наряду с вышеуказанными имеются также полосы поглощений в области 1680—1685 см<sup>-1</sup>, характерные для замещенной двойной связи.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах „UR-20\*“ и „Specord IR-75\*“ в тонком слое, и спектры ПМР — на приборе „Perkin-Elmer R-12B\*“ (60 МГц) в  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт — ГМДС. ГЖХ проводилась на приборах „ЛХМ-8МД\*“ и „ЛХМ-80\*“ с детектором по теплопроводности. Колонки — 15% „Arlezon L“ на хроматоне N-W-HMDS\*  $l = 2 \text{ м}$ ,  $d = 3 \text{ мм}$ , скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин,  $T = 150-220^\circ$ .

Соли Ia-o получены взаимодействием пропаргилбромида с соответствующими диалкил (алкен-2-ил) аминами.

*Общее описание перегруппировки Стивенса солей Ia-o.* К 0,02—0,08 моля соли в абс. бензоле порциями прибавляли 0,04—0,16 моля порошкообразного гидроксида калия\*. После окончания слабой экзотермической реакции реакцию смесь кипятили 30—40 мин. Бензольный раствор декантировали, реакционный остаток промывали эфиром, сушили сульфатом магния. Перегонкой выделяли продукты реакции (табл. 1). ПМР спектры некоторых продуктов перегруппировки приведены в табл. 3.

Таблица 3

Спектры ПМР соединений Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih, Ii и Ij

Соединение	Спектр ПМР ( $\text{CCl}_4$ ), $\delta$ , м. д.
Ia	1,1—2,1 м (3H, $\text{CH}_2 \equiv \text{CH}$ ); 2,15 с (6H, $\text{NCH}_2$ ); 3,1—3,45 м (1H, $\text{NCH}$ ); 4,85—5,3 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,55—6,1 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Ib	1,3—1,7 м (6H, $\beta$ - $\text{CH}_2$ ); 2,18 д (1H, $\equiv \text{CH}$ ); 2,2—2,8 м (6H, $\text{CHCH}_2$ , $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ); 3,1—3,5 м (1H, $\text{NCH}$ ); 4,9—5,3 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,55—6,25 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Ic	0,97 и 1,05 д (3H, $\text{CH}_2\text{CH}$ , $J=7 \text{ Гц}$ ); 2,04 д (1H, $\equiv \text{CH}$ ); 2,12 с (6H, $\text{NCH}_2$ ); 2,7—3,1 м (2H, $\text{NCHCH}$ ); 4,7—5,2 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,5—6,15 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Id	1,90 д (1H, $\equiv \text{CH}$ ); 2,16 с (6H, $\text{NCH}_2$ ); 3,1—3,4 м (2H, $\text{NCHCH}$ ); 4,6—5,1 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,5—6,5 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ ); 7,14 с (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
Ie	0,87 т (6H, $\text{CH}_2$ ); 1,79 д (1H, $\equiv \text{CH}$ , $J=2,6 \text{ Гц}$ ); 2,28 к (4H, $\text{NCH}_2$ ); 3,2—3,5 м (2H, $\text{NCHCH}$ ); 4,5—5,1 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,6—6,5 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ ); 7,2 с (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
If	0,92 т (6H, $\text{CH}_2$ ); 2,12 д (1H, $\equiv \text{CH}$ , $J=2,6 \text{ Гц}$ ); 2,38 к (4H, $\text{NCH}_2$ ); 3,07 д (1H, $\text{NCH}$ , $J=2,6 \text{ Гц}$ ); 4,7—5,1 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,78—6,3 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ ); 1,00 с и 1,06 с (6H, $\text{CH}_3\text{C}$ )
Ilg	0,98 т (6H, $\text{CH}_2$ ); 1,65 м (6H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ ); 2,12 д (1H, $\equiv \text{CH}$ ); 2,46 к (4H, $\text{NCH}_2$ ); 2,15—2,7 м (3H, $\text{CHCH}_2$ ); 4,9—5,3 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Ih	1,01 с и 1,08 с (6H, $\text{CH}_3\text{C}$ ); 2,1—2,9 м (5H, $\equiv \text{CH}$ , $\text{NCH}_2$ ); 3,12 д (1H, $\text{NCH}$ , $J=2,6 \text{ Гц}$ ); 3,5—3,8 м (4H, $\text{OCH}_2$ ); 4,8—5,25 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,98—6,5 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Ii	1,7 м (6H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ ); 2,1—2,9 м (8H, $\equiv \text{CH}$ , $\text{NCHCH}_2$ , $\text{NCH}_2$ ); 3,5—3,8 м (4H, $\text{OCH}_2$ ); 4,8—5,2 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )

\* Для начала реакции добавляли несколько капель абс. метанола.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCXVI. ԳՐՈՂԱՐԳԻՒ ԵՎ ԱԽԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ  
ԱՂԵՐԻ ՍՏՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ս. Տ. ԺՈՉԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՕՍՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ.

Ցույց է տրվել, որ պրոպարգիլ վամբի հետ մեկտեղ արլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիոամալին աղերը կալիումի հիդրօքսիդի բենզոլային սուսպենզիայի աղղեցովյամբ ենթարկվում են Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման՝ առաջացնելով ծայրային ացետիլենային կապ պարունակող շհագեցած ամիններ: 3-Մեթիլբուտեն-2-իլ խումբ պարունակող աղերի դեպքում ստացվում են 1,2- և 3,2-վերախմբավորման արգասիքների խառնուրդ, վերջիններին գերակշռություն:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

(CXVI. STEVENS' REARRANGMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING  
PROPARGYL AND ALLYL TYPE GROUPS

S. T. KOCHARIAN, A. M. OSIAN, V. E. KARAPETIAN, V. V. GRIGORIAN  
and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing propargyl group together with allyl type group undergo Stevens' rearrangement under the action of benzene suspension of potassium hydroxide resulting in the formation of unsaturated amines with terminal acetylenic bond. In the case of 4-methyl-2-butenyl group a mixture of the products of 1,2- and 3,2-rearrangement with prevailing of the latter is formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — ДАН АрмССР, 1974, т. 58, № 2, с. 100.
2. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 1881.
3. Кочарян С. Т., Карапетян В. Е., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 586.
4. Бабалян А. Т., Ананян Э. С., Чухаджян Э. О. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 10, с. 894.