

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXXVI. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 3,4,5-ТРИХЛОРТЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

В. Е. КАРАПЕТЯН, С. Т. КОЧАРЯН, А. Н. АКОПЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 V 1989

Показано, что аммониевые соли, содержащие наряду с 3,4,5-трихлортенильной (бензильную или аллильную) группу, под действием бензольной суспензии порошка едкого кали гладко подвергаются соответственно 1,2- или 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием производных 3,4,5-трихлортиофена. Соли, содержащие 3-метил-2-бутильную группу, в тех же условиях образуют смесь продуктов названных перегруппировок Стивенса.

Согласно полученных данных, 3,4,5-трихлортенильная группа во всех случаях выступает в качестве принимающей.

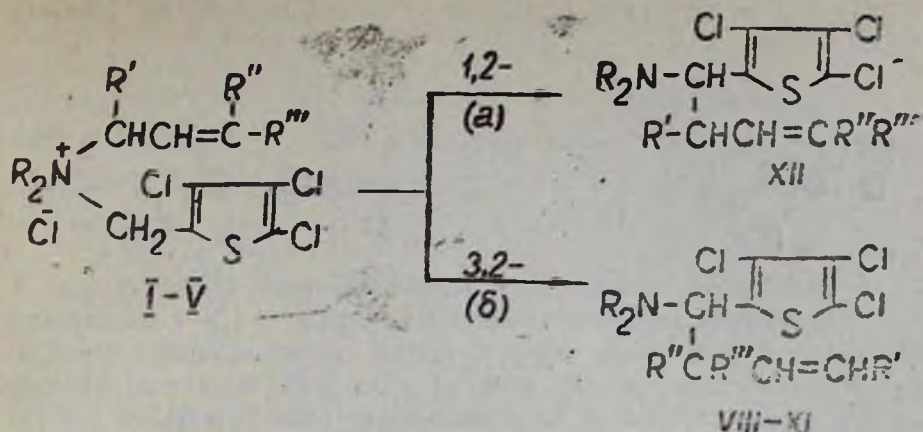
Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих тенильную группу, известна в литературе [1—3]. В зависимости от структуры аммониевого иона тенильная группа может участвовать в перегруппировке как в качестве мигрирующей [1—3], так и принимающей [3].

Настоящее сообщение посвящено изучению стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I—VII, содержащих наряду с группой аллильного типа или бензильной 3,4,5-трихлортенильную, под действием бензольной суспензии порошка едкого кали при 60—70°.

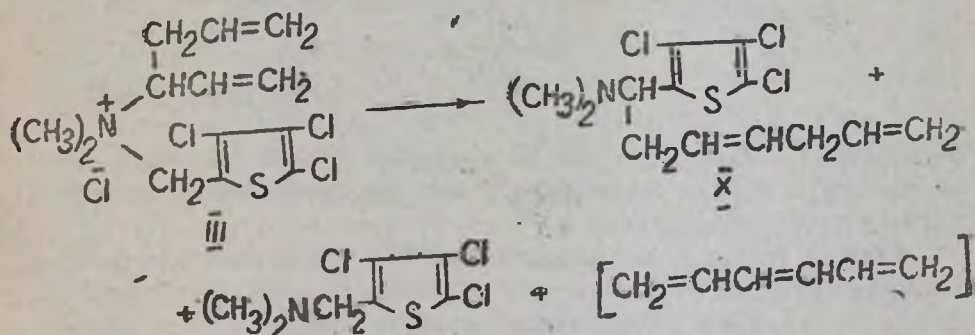
Предполагалось, что при перегруппировке солей I—VII благодаря наличию атомов хлора в тиофеновом кольце тенильная группа должна выступать в качестве принимающей. При этом в случае солей, содержащих группу аллильного типа, можно было ожидать образования продуктов как 1,2-, так и 3,2-перегруппировок Стивенса. Однако не исключаются и другие возможные направления перегруппировки, когда в роли принимающей выступает уже аллильная группа.

Опыты показали (табл. 1, 2), что в указанных условиях соль с аллильной группой I образует индивидуальное соединение VIII. Согласно данным ИК и ПМР спектров, перегруппировка соли с кротильной группой II сопровождается аллильной изомеризацией мигрирующей группы с образованием диастереомерных соединений с соотношением ~3:1, т. е. 3,4,5-трихлортенильная группа как и предполагалось, участвует в перегруппировке в качестве принимающей. Данные, полученные относительно соли II, дают основание предположить, что и в случае соли I 3,4,5-трихлортенильная группа является принимающей, а миграция аллильной группы сопровождается инверсией.



III, R' = R'' = R''' = H; II, IX, R = R' = H, R''' = CH₃; III, X, R' = CH₂CHCH₂, R''' = H; IV, V, XI, XII, R = H, R' = R''' = CH₃; I-IV, XIa, XIIa, R = CH₃; V, XIb, XIIb, R₂ = (CH₂)₅.

Изучена также перегруппировка соли III, содержащей α-аллильный заместитель в мигрирующей группе. Как и следовало ожидать, перегруппировка соли III происходит с аллильной изомеризацией мигрирующей группы с образованием продукта X с длинной углеродной цепью (3,2-перегруппировка).

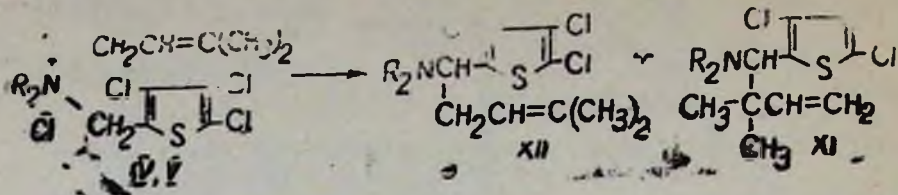


Следует отметить, что наряду с продуктами перегруппировки образуются и продукты β-отщепления, что, по-видимому, можно объяснить наличием подвижного β-водородного атома в β,γ-непредельной группе в соли III. Процентное соотношение продукта перегруппировки X и диметил-(3,4,5-трихлортенил)амин составляет ~75:25, соответственно (ПМР).

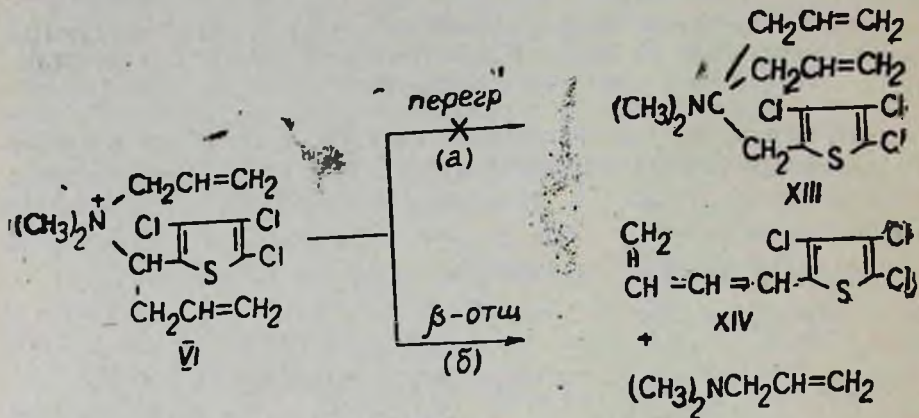
Согласно спектральным данным, при перегруппировке аммониевых солей IV и V, содержащих 3-метил-2-бутенильную группу, получается смесь продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса (табл. 1). Такое поведение солей IV и V, по всей вероятности, объясняется дополнительными стерическими затруднениями, вызванными двумя метильными группами в γ-положении мигрирующей группы.

Как видно из данных табл. 1, природа алкильной группы у азота не оказывает заметного влияния на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок. Так, при перегруппировке солей IV и V процентное соот-

ношение этих продуктов составляет $\sim 45:55$ и $\sim 50:50$, соответственно (ПМР).



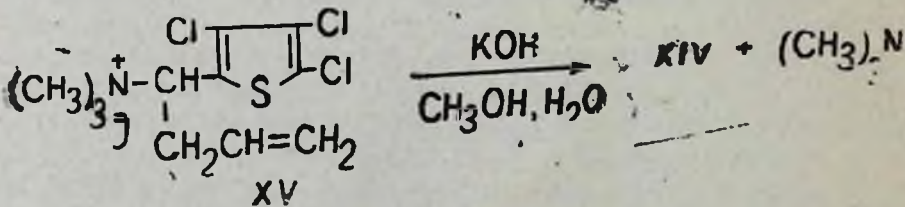
Определенный интерес представляло изучение поведения соли VI в случае которой, аналогично соли III, наряду с 1,2- и 3,2-перегруппировками может иметь место и третья конкурирующая реакция — β -отщепление. Для синтеза соли VI в качестве исходного аминного продукта служил продукт перегруппировки соли I—VIII.



Эксперимент показал, что соль VI в отличие от соли III подвергается β -отщеплению с образованием 2-(1,3-бутадиенил)-3,4,5-трихлортиофена (XIV) и диметилаллиламина.

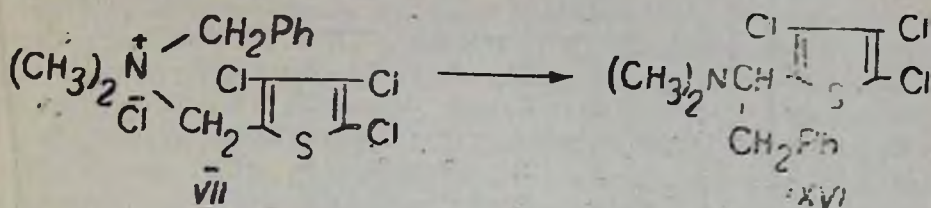
Следует отметить, что аналоги соли VI, содержащие вместо 3,4,5-трихлортиенильной карбоалкокси- [4], ацетил- [5] или циано- [6] группу, в основном подвергаются перегруппировке.

Строение соединения XIV подтверждено данными ИК и ПМР спектров, а также расщеплением триметил-(α -аллил-3,4,5-трихлорте-нил)аммониййодида (XV), в результате которого с высокими выхо-дами получены 2-(1,3-бутадиенил)-3,4,5-трихлортиофен (XIV) и три-метиламин.



В случае соли с бензильной группой VII теоретически возможны как перегруппировка Стивенса, так и Соммле. Согласно данным ИК и ПМР спектров, при взаимодействии соли VII с порошком едкого

кали и в бензоле, и в диоксане получается только продукт перегруппировки Стивенса XVI. В ПМР спектре продукта перегруппировки XVI наблюдаются сигналы, характерные для протонов в CH_2CH фрагменте (ABX система) (табл. 2).



Исходя из данных ПМР спектров, трудно сделать вывод, какая из двух групп—бензильная или 3,4,5-трихлортенильная является принимающей при перегруппировке соли VII. Однако в виду того, что обычно мигрирующая способность бензильной группы больше аллильной [7], а в аммониевых солях I—VI всегда мигрирует аллильная группа, можно предположить, что при перегруппировке соли VII 3,4,5-трихлортенильная группа выступает в роли принимающей.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров (табл. 1, 2).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах «UR-10» и «UR-20», спектры ПМР— в CCl_4 на приборах «Perkin-Elmer R-12B» и «Tesla BS 467» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены относительно ТМС. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ-8МД», колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% на хроматоне N—AW—НМДС (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—220°, $l = 2$ м, $d = 3$ мм.

Общее описание перегруппировки солей I—VII. К 0,01—0,02 моля соли в ~20 мл абс. бензола добавляли 0,02—0,04 моля порошка едкого кали и нагревали при 60—70° в течение 30—45 мин*. Затем добавляли воду, отделяли органический слой, а водный экстрагировали эфиром. Объединенные бензольно-эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки растворителей продукты VIII, IX и XIa+XIIa выделяли перегонкой в вакууме в атмосфере азота. В случае солей III и VII продукты реакции подкисляли, промывали эфиром, к остатку добавляли эфир и обрабатывали поташем. Отделяли эфирный слой и сушили его сульфатом магния. После отгонки эфира остаток выдерживали в вакууме (5 мм рт ст) при 45—50° и идентифицировали. Соединения XIb+XIIb идентифицировались после отгонки растворителей.

Аналогично проводилось взаимодействие соли VII в диоксане при 60—70°.

Для начала реакции добавляли несколько капель абс. метанола.

Таблица 1

Результаты перегруппировки солей I—V, VII под действием порошкообразного едкого кали в бензоле 60–70°

Исходная соль (т. пл., °C)	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	ИК сп-ктр, см ⁻¹	Найдено, %			Вычислено %		
						C	H	N	C	H	N
I (15–167)	VIII	72,5	135–136/4	1,5550	930, 990, 1050, 1520, 1540, 1640, 3080	42,10	4,36	11,18	42,20	4,25	11,26
II (160–168)	IX	69	121–125/1	1,5568	920, 990, 1020, 1050, 1640, 3080	44,46	5,01	10,20	44,24	4,72	10,73
III (—*)	X	44	—	—	920, 990, 970, 1055, 1520, 1540, 1640, 1680, 3080	48,57	4,35	9,39	48,69	4,97	9,67
IV (169–170)	XIa + XIIa	47	133–136/3	1,5570	810, 930, 990, 1055, 1510, 1640, 1680, 3080	46,45	5,10	10,72	46,10	5,16	10,25
V (146–147)	XIb + XIIb	93	—	—	820, 940, 995, 1050, 1520, 1640, 1680, 3080	51,00	5,60	9,30	51,08	5,72	9,60
VII (181–182)	XVI	66,1	—	—	710, 740, 1050, 1520, 1540, 1600, 3030, 3060, 3080	50,28	4,59	9,5	50,24	4,22	9,59

* Соль гигроскопична.

Перегруппировка диметил-(3-гексадиенил-1,5) (3,4,5-трихлортенил)-аммонийхлорида (III). Аналогично общему описанию из 4,9 г (0,014 моля) соли III и 1,6 г (0,028 моля) порошка едкого кали после отгонки растворителей получили 3,2 г вещества, подкислением и последующим подщелочением которого выделили 0,5 г смолообразного псаминного продукта и 2,2 г смеси 2-(1-N,N-диметиламино-3,6-гептадиенил)-3,4,5-трихлортиофена (X) и диметил-(3,4,5-трихлортенил)амин. Из этой смеси в атмосфере азота отогнали 0,4 г (20%) диметил-(3,4,5-трихлортенил)амин (при температуре масляной бани 145—150°), т. кип. 106°/2, n_D^{20} 1,5580 [8]. Отогнанный диметил-(3,4,5-трихлортенил)амин идентифицировали методом ГЖХ сравнением с заводным образцом. В реакционной колбе остается 2 г (44%) практически чистого продукта X.

Таблица 2

Спектры ПАР соединений VIII—XII и XVI

Соединение	λ , м. д. ($^{\circ}$ Cl ₂)
VIII	2,20 с (6H, NCH ₃); 2,2—2,6 м (2H, CH ₂); 3,85 д. д (1H, NCH, 8,6; 6,6 Гц); 4,7—5,2 м (2H, CH ₂ =); 5,6 м (1H, CH=, 17,2; 9,4; 6,1 Гц)
IX	0,98 и 1,15 д (3H, CCH ₃ , 6,6 Гц); 2,25 и 2,27 с (6H, NCH ₃); 2,2—2,8 м (1H, NCH ₂); 3,92 и 3,97 д (1H, NCH, 9,3 Гц); 4,9—5,2 м (2H, CH ₂ =); 5,4—6,2 м (1H, CH=)
X	2,19 с (6H, NCH ₃); 2,2—2,6 м (4H, CH ₂); 3,81 д. д (1H, NCH, 8,6; 6,6 Гц); 4,7—5,2 м (2H, CH ₂ =); 5,2—6,0 м (3H, CH=)
XIa	0,97 и 1,20 с (6H, CH ₃ C); 2,24 с (6H, NCH ₃); 4,05 с (1H, NCH); 4,9—5,2 м (2H, CH ₂ =); 6,03 д. д (1H, CH=, 17,3; 9,4 Гц)
XIIa	1,53 и 1,65 уш. (6H, CH ₃ C=); 2,24 с (6H, NCH ₃); 2,2—2,6 м (2H, CCH ₃); 3,83 д. д (1H, NCH, 8,0; 5,8 Гц); 5,05 м (1H, CH=)
XIb	0,96 и 1,20 с (6H, CH ₃ C); 1,3—1,8 м (6H, β , γ -CH ₂); 2,1—2,8 м (4H, α -CH ₂); 4,06 с (1H, NCH); 4,9—5,3 м (2H, CH ₂ =); 6,04 д. д (1H, CH=, 17,4; 9,5 Гц)
XIIb	1,3—1,8 м (12H, CH ₃ C=, β , γ -CH ₂); 2,1—2,8 м (6H, CH ₂ C=, α -CH ₂); 3,82 д. д (1H, NCH, 8,0; 5,8 Гц); 5,03 м (1H, CH=)
XVI	2,30 с (6H, NCH ₃); 2,77 и 3,15 м (2H, CH ₂ , 13,9; 9,3; 5,9 Гц); 4,13 д. д (1H, NCH); 7,0—7,3 м (5H, C ₆ H ₅)

Взаимодействие диметилаллил-(α -аллил-3,4,5-трихлортенил)аммонийбромид (VI) с едким кали в кипящем бензоле. Аналогично предыдущему опыту из 3 г (0,0074 моля) соли VI и 0,8 г (0,015 моля) порошка едкого кали получили 1,6 г красной очень вязкой жидкости. После промывания гексаном получили 0,9 г (50%) не раствори-

ного в гексане 2-(1,3-бутадиенил)-3,4,5-трихлортиофена (XIV). Най-
дено, %: C 40,53; H 2,41; Cl 44,53. $C_{11}H_5Cl_3S$. Вычислено, %: C 40,11;
H 2,10; Cl 44,40. ИК спектр, cm^{-1} : 920, 950, 960, 995, 1605, 1630, 3040,
3100. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,1—5,6 м (2H, $CH_2=$); 6,1—6,8 м (3H,
 $CH=$).

При стоянии соединение XIV постепенно полимеризуется.

Щелочное расщепление триметил(- α -аллил-3,4,5-трихлортиенил)ам-
монийиодида (XV). К 1,5 г (0,0035 моля) соли XV в ~6 мл бензола и
~2 мл метанола добавили водный раствор 0,6 г (0,01 моля) едкого
каля и нагревали при 60—70° в течение 30 мин. Органический слой
отделили от водного, водный несколько раз экстрагировали эфиром.
Объединенные эфирно-бензольные вытяжки сушили сульфатом магния.
После отгонки растворителей получили 0,8 г (94%) 2-(1,3-бутади-
нил)-3,4,5-трихлортиофена (XIV).

Для улавливания образующегося триметиламина была поставлена
ловушка с титрованным раствором соляной кислоты. Количество три-
метиламина определяли обратным титрованием соляной кислоты. От-
титовано 88% триметиламина, т. пл. пикрата 215—216°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXXVI. 3,4,5-ՏՐԻԺԼՈՐԹԵՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ
ՎԵՐԱՆՄԱՎՈՐՈՒՄԸ

Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՇԱՐՅԱՆ, Ա. Ն. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 3,4,5-տրիքլորթենիլ խմբի հետ մեկտեղ բնութիւն կամ
ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը փոշի կաշիումի
հիդրօքսիդի բենզոլային սուսպենդիայի ազդեցութեամբ ենթարկվում են հա-
մապատասխանաբար ստիվենսյան 1,2- կամ 3,2-վերախմբավորումների՝
առաջացնելով 3,4,5-տրիքլորթիոֆենիլ ածանցյալներու 3-մեթիլ-2-բուտենիլ
խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նույն պայմաններում առաջաց-
նում են ստիվենսյան նշված վերախմբավորումների արգասիքների խառնուրդ:
Համաձայն ստացված տվյալների 3,4,5-տրիքլորթենիլ խումբը բոլոր
դեպքերում հանդես է գալիս որպես ընդունող խումբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXVI. STEVENS' REARRANGEMENT OF A AMMONIUM SALTS
CONTAINING 3,4,5-TRICHLOROTHENYL GROUP

V. Ye. KARAPETIAN, S. T. KOCHARIAN, A. N. HAKOPIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing 3,4,5 trichloro-
thenyl group together with benzyl or allyl type group readily undergo
Stevens' 1,2-rearrangement or 3,2-rearrangement respectively under the
action of benzene suspension of potassium hydroxide resulting in the
formation of 3,4,5-trichlorothiophene. The salts containing 3-methyl-2-

butenyl group under similar conditions form the mixture of the above mentioned Stevens' rearrangement products.

According to data obtained 3,4,5-trichlorothenyl group in all cases acts as acceptor.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 403.
2. Paul S., Tchelitcheff S. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, № 5, p. 2134.
3. Glumant A. G., Tromblin C., Lercher G., Lepley A. R. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 217.
4. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 11, с. 833.
5. Григорян В. В., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 6, с. 451.
6. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Восканян В. С., Паносян Г. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 562.
7. Thomson T., Stevens G. S. — J. Chem. Soc., 1932, № 1, p. 69.
8. Саакян А. М., Сафарян А. А., Акопян А. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 826.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 241—245 (1991 г.)

УДК 547.759.4'677+541.128

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССХІV. ПОВЕДЕНИЕ ХЛОРИСТЫХ ДИАЛКИЛМЕТАЛЛИЛ(3- α -НАФТИЛ-ПРОПАРГИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Э. О. ЧУХАДЖЯН, К. Г. ШАХАТУНИ, Эл. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 1991

Хлористые диалкилметаллил(3- α -нафтилпропаргил)аммониевые соли в условиях основного катализа в основном подвергаются внутримолекулярной диеновой конденсации, образуя 2,2-диалкил-3 α -метил-3 α ,4-дигидронафт[1]изоиндолиновые соли.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Известно, что диалкилметаллил(3-фенилпропаргил)аммониевые соли в отличие от 3-алкенилпропаргильных аналогов [1, 2] в условиях основного катализа не циклизуются, подвергаются исключительно перегруппировке-расщеплению. Наблюдаемое явление можно объяснить большей склонностью металлильной группы вовлекаться в перегруппировку-расщепление в качестве β , γ -непредельной группы [3] и меньшей нуклеофильностью орто-положения ароматического кольца 3-фенилпропаргильной группы по сравнению с ω -углеродным атомом 3-алкенилпропаргильной группы.

В продолжение исследований в этой области изучено взаимодействие хлористых диалкилметаллил(3- α -нафтилпропаргил)аммониевых