

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXIX. THE REGIOCHEMISTRY OF DEHYDROBROMINATION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-DIBROMO-3-PHENYLPROPYL GROUP

A. KЬ. GYULNAZARIAN, N. H. MARGARIAN, T. A. SAHAKIAN
and A. T. BABAYAN

Dehydrobromination of ammonium salts containing 2,3-dibromo-3-phenylpropyl group under the action of ethanolic solution of potassium hydroxide has been studied. It has been established that there is no relationship between the regiochemistry of the reaction and the steric radius of alkyl groups at ammonium nitrogen.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т.—ЖОрХ, 1991, т. 27, вып. 5, с. 947.
2. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Евстропоз А. Н., Грищенко Л. И., Шалаурова О. В., Яворовская В. Е., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1991, т. 41, № 4, с. 223.
3. Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Кинолян Ф. С., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 53.
4. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 129.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 25—30 (1994 г.)

УДК 542.947+547.333.5+547.384+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ

ССХХII. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ.

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30. IV. 1994

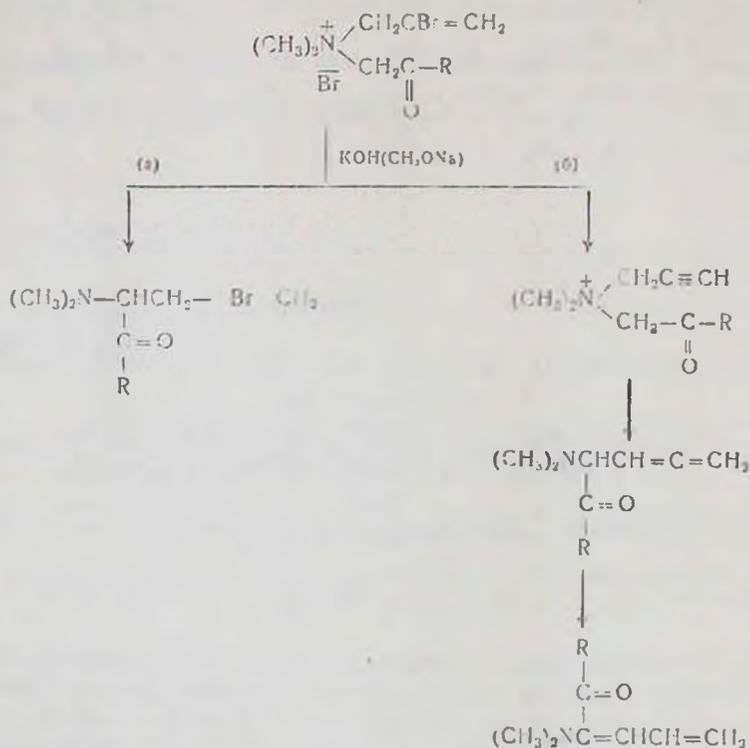
Показано, что соли аммония, содержащие наряду с метоксикарбонилметильной, цианометильной, ацетонильной, фенацильной или N,N -диметиламидометильной 2-бромпропен-2-ильную группу, под действием эфирной (бензольной) суспензии метилата натрия или порошка едкого кали вступают в перегруппировку Стивенса с образованием бромсодержащих непредельных α -диалкиламиноэфиров, нитрилов, кетенов и амидов с хорошими выходами. В случае соли, содержащей N,N -диметиламидометильную группу, под действием порошка едкого кали в бензоле при 50—60° наряду с основным продуктом образуется также продукт алленового строения.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами была изучена перегруппировка Стивенса аммониевых солей, сочетающих алкоксикарбонилметильную, цианометильную, ацетонильную, фенацильную или N,N-диметиламидометильную и группу аллильного типа под действием эфирной или бензольной суспензии метилата натрия или порошка едкого кали [1—5]. В результате с хорошими выходами получены соединения различных классов, содержащие в α -положении диалкиламиногруппу.

В продолжение этих исследований изучена перегруппировка аммониевых солей I—V, содержащих наряду с вышеуказанными принимающими группами 2-бромпропен-2-ильную группу.

Перегруппировка солей I—V может протекать по двум направлениям (а) и (б). Согласно направлению (а), 2-бромпропен-2-ильная группа участвует в перегруппировке без предварительного дегидробромирования. Согласно направлению (б), дегидробромирование предшествует перегруппировке: образуются соли с пропаргильной группой, перегруппировка которых, как было показано нами ранее, приводит к соединениям алленового строения [5] или продуктам их изомеризации—соединениям, имеющим 1,3-диеновое строение [1].

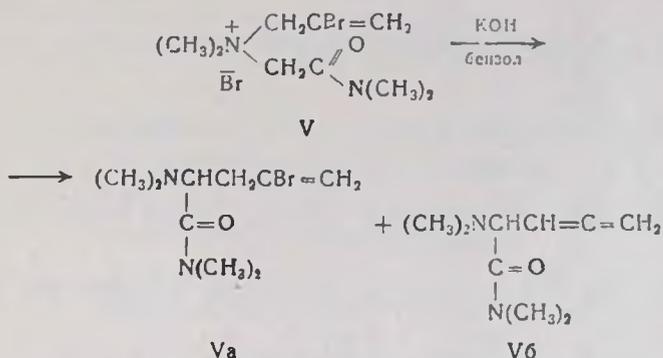


I. R=OCH₃; II. R=CN; III. R=CH₂; IV. R=C₆H₅; V. R=N(CH₃)₂.

Исследования показали, что соли I—IV под действием эфирной суспензии метилата натрия или порошка едкого кали перегруппировываются без предварительного дегидробромирования (путь а) с образова-

нием α -диалкиламиноэфиров, кетонов и нитрилов, содержащих атом брома у двойной связи (табл. 1). В аналогичных условиях перегруппировка соли с N,N-диметиламидометильной группой V идет с низкими выходами (15—17%) с образованием бромсодержащего аминоконида Va. Исходная соль в основном возвращается обратно. Низкий выход продукта перегруппировки в случае соли У, по-видимому, обусловлен сравнительно малой подвижностью α -атома водорода N,N-диметиламидометильной группы, затрудняющей илидообразование.

С целью осуществления перегруппировки соли У с более высокими выходами реакция проведена при 50—60° в бензоле. Как и следовало ожидать, при этом выход продукта перегруппировки соли V увеличивается и достигает 70%. Однако наряду с бромсодержащим аминоконидом Va образуется и аминоконид алленового строения Vб, процентное содержание которого в смеси составляет 15%.



Для выяснения направления (а или б) образования аминоконида Vб поставлен специальный опыт. Показано, что после 10-минутной выдержки смеси полученных соединений Va и Vб в условиях реакции процентное содержание Vб увеличивается до 30%. Эти данные свидетельствуют о том, что соединение алленового строения Vб, если не полностью, то в значительной степени образуется по пути (а).

Строение синтезированных соединений установлено данными ИК и ПМР спектров (табл. 2), а индивидуальность проверена методом ГЖХ. Для соединения Vб строение установлено также идентификацией методом ГЖХ с заведомым образцом, полученным перегруппировкой соли с пропаргильной группой [5].

Таким образом, на основе перегруппировки Стивенса аммониевых солей, сочетающих 2-бромпропен-2-ильную и различные функционально-замещенные группы, разработан доступный метод получения непредельных бромсодержащих органических соединений различных классов.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборах «UR—10» и «UR—20», спектры ПМР—на «Perkin—Elmer R—12B» (60 МГц), в качестве растворителя

использовали CCl_4 , внутренний стандарт ТМС. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ-8МД», колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% на хроматоне «N-AW-HMDC» (0,20—0,25 мм), скорость газоносителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общее описание перегруппировки солей I—V. К 0,01—0,05 моля соли в 20—60 мл абс. эфира добавляли 0,02—0,1 моля метилата натрия или порошка гидроксидка калия. При необходимости для начала реакции добавляли несколько капель метанола. Реакционную массу время от времени встряхивали и после окончания экзотермической реакции кипятили на водяной бане 15—20 мин, затем добавляли воду. Эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и перегонкой выделяли продукты реакции Ia—Va (табл. 1).

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений Ia, IVa, Va и Vb

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (в CCl_4)
Ia	895, 1630, 3023, 3055 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1739 (CO)	2,73 с (6H, NCH_3), 2,5—3,0 м (2H, CH_2), 3,47 т (1H, NCH , $J=8,9$ Гц), 3,61 с (3H, OCH_3), 5,41 т и 5,61 т (2H, $\text{CH}_2=$, $J=1$ Гц)
IVa	890, 1631, 3055 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1699 (CO), 700, 751, 1585, 1601, 341, 3065, 3099 (C_6H_5)	2,35 с (6H, NCH_3), 2,3—3,1 м (2H, CH_2), 4,42 д д (1H, NCH , $J_1=4,6$, $J_2=9,2$ Гц), 5,36 т и 5,61 т (2H, $\text{CH}_2=$, $J=1$ Гц), 7,3—7,6 и 7,8—8,1 м (5H, C_6H_5)
Va	895, 1630, 3020, 3085 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1650 (CO)	2,73 с (6H, NCH_3), 2,8 с и 3,16 с (6H, CH_2NCO), 2,4—3,1 м (2H, CH_2), 3,74 д д (1H, NCH , $J_1=4,6$, $J_2=9,45$ Гц)
Vb	875, 1650, 1970, 3070 ($\text{CH}_2=$ — CH —), 1650 (CO)	2,15 с (6H, NCH_3), 2,80 и 3,12 с (6H, CH_2NCO), 3,82 д (1H, NCH , $J=9,5$ Гц), 4,70 д (2H, $\text{CH}_2=$, $J=6,8$ Гц), 5,5 д т (1H, CH —)

Перегруппировка диметил (2-бромпропен-2-ил)N,N-диметиламидометиламмонийбромид (V) под действием бензольной суспензии порошка едкого кали при 50—60°. К 9,9 г (0,03 моля) соли V в 30 мл абс. бензола добавляли 3,4 г (0,06 моля) порошка едкого кали. Реакционную смесь нагревали в течение 20 мин при 50—60°. Дальнейшую обработку проводили аналогично общему описанию. Перегонкой выделяли 5 г (70%) смеси N,N-диметиламидов 2-диметиламино-4-бромпентен-4-овой (Va) и 2-диметиламино-3,4-пентадиеновой (Vb) кислот в соотношении 85-15. 2 г полученной смеси амидов Va и Vb выдерживали в условиях перегруппировки в течение 10 мин. Перегонкой выделили 1,6 г (87%) смеси амидов Va и Vb в соотношении 70:30 (по ГЖХ).

Таблица 1

Результаты стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I-V под действием этирной суспензии металла натрия или порошка едкого кали

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °C/мм	D ₄ ²⁰	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Br	C	H	N	Br
I	Ia	65	88-90,7	1,4820	40,36	5,67	5,63	34,17	40,68	5,93	5,93	33,90
II	IIa	60	92-93,12	1,4870	41,03	5,23	13,45	49,97	41,38	5,42	13,80	39,41
III	IIIa*	70	75-77,5	-	43,85	5,63	5,57	36,82	43,66	5,36	5,36	36,36
IV	IVa	77	137-140,4	1,557	45,61	5,27	6,02	48,81	45,32	4,56	5,67	28,37
V	Va	18	123-124,4	1,573	43,72	9,98	7,0	42,61	43,37	11,2	6,83	42,13
	Va + Vb	70	103-112,2	-	45,21	5,43	12,23	47,61	46,59	7,2	12,65	27,31

* Вещество сразу после перегонки кристаллизуется.

** Опыт проведен под действием бензольной суспензии едкого кали при 50-60°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCXXII. ՏԱՐԲԵՐ ԶՈՒՆԿՅՈՒՆԱՎ ԽԵՐՆՐՈՎ ԲՐՈՄ ՉԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՉԶԱԳԵՑԱՄ ԵՐՐՈՒԿԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Տ. ԳՈՉԱՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-բրոմպրոպեն-2-իլ խմբի հետ մեկտեղ մեթօքսիկարբոնիլմեթիլ, ցիանոմեթիլ, ացետոնիլ, ֆենաչիլ կամ N, N-դիմեթիլամիդոմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը փոշի կալիումի հիդրօքսիդի կամ նատրիումի մեթիլատի եթերային սուսպենզիայի ազդեցությամբ ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման լավ ելքերով՝ առաջացնելով բրոմ պարունակող երրորդային ամիններ տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով: N, N-դիմեթիլամիդոմեթիլ խումբ պարունակող աղը բենզոլում 50-60° փոշի կալիումի հիդրօքսիդի հետ փոխազդելիս հիմնական արգասիքի հետ միասին առաջացնում է նաև ալենային կառուցվածքով ամինոամիդ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXXII. SYNTHESIS OF UNSATURATED BROMCONTAINING TERTIARY AMINES WITH VARIOUS FUNCTIONAL GROUPS

S. T. KOCHARIAN, V. S. VOSKANIAN, V. E. KARAPETIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing methoxycarbonylmethyl-, cyanomethyl-, acetyl-, phenacyl- or N,N-dimethylamido-methyl groups together with a 2-brompropen-2-yl group undergo to Stevens rearrangement in ethereal solutions of powdered potassium hyd-

roxide or sodium methoxide with formation of unsaturated bromcontaining tertiary amines with various functional groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 42.
2. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 421.
3. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, № 9, с. 1861.
4. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 576.
5. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, № 9, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3 стр. 30—35 (1994 г.)

УДК 543.42+546.562+547.288.4

ОКСИМЫ 3-ДИАЛКИЛАМИНОГЕКСЕН-5-ОНОВ-2 В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

С. В. ВАРТАНЯН, Т. Л. РАЗИНА, М. Г. ГРИГОРЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН,
С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 IV 1994

Исследовано взаимодействие меди (II) с оксимами 3-диметиламиногексен-5-онов-2. Выявлены оптимальные условия взаимодействия: концентрация реагентов и pH среды, пределы концентрации меди (II), молярные соотношения реагирующих компонентов, влияние некоторых сопутствующих ионов на избирательность реагентов. Разработана методика фотометрического определения меди (II).

Табл. 4. библ. ссылок 2.

Для фотометрического определения меди (II) широко применяются органические соединения, в состав которых входит оксимная группа [1]. В предыдущем сообщении [2] было показано, что синтезированные нами оксимы 3-диметиламино-4-арилбутан-2-она могут применяться как фотометрические реагенты на медь (II). Настоящая работа является продолжением исследований взаимодействия меди (II) с оксимами 3-диметиламиногексен-5-онов-2 с целью выявления более подходящих и аналитически ценных реагентов для фотометрического определения меди в сплавах.