

ՀԱՅՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 542.921 + 547.334.4 + 547.435 + 547.49

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ
АМИНОВ ПЕРЕГРУППИРОВКАМИ СТИВЕНСА И СОММЛЕ

Г. Т. САРГСЯН, В. Е. КАРАПЕТЯՆ, А. А. ДЖАНИВЯՆ,
Дж. В. ГРИГОРЯՆ и С. Т. КОЧАРЯՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 XII 1997

Осуществлен синтез непредельных третичных аминов с различными функциональными группами с помощью перегруппировок Стивенса и Соммле аммониевых солей. В случае солей, содержащих *o*-метоксифенилметильную группу, изучено влияние температуры и природы растворителя и основания на конкуренцию перегруппировок Стивенса и Соммле.

Табл.3, библиографических ссылок 6.

Известно, что перегруппировки Стивенса и Соммле четвертичных аммониевых солей лежат в основе одного из универсальных методов синтеза ненасыщенных третичных аминов, содержащих различные функциональные группы [1,2]. Соли, содержащие в качестве мигрирующей β,γ -непредельную группу, способны вступать в 1,2- и 3,2-перегруппировки Стивенса. Перегруппировку Соммле можно рассматривать как частный случай 3,2-перегруппировки Стивенса, где в качестве β,γ -непредельной группы участвует двойная связь ароматического кольца. Из литературы известно, что варьированием структуры субстрата и условий реакции (температуры, природы растворителя и основания) реакцию зачастую можно полностью или в основном направить в сторону желаемой перегруппировки [1-5].

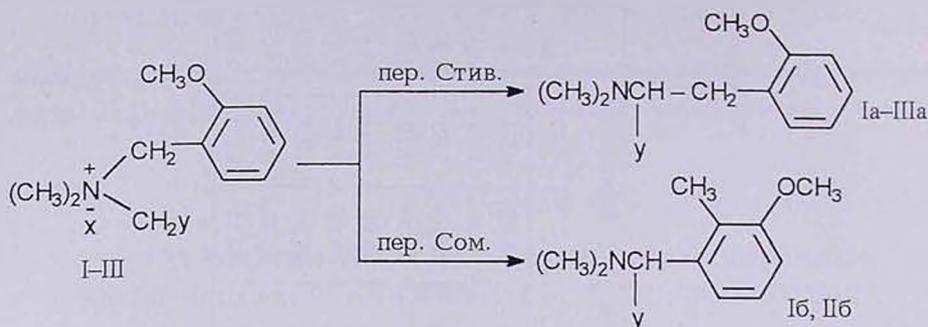
Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировок Стивенса и Соммле аммониевых солей, содержащих в качестве принимающих метоксикарбонилметильную, цианометильную и фенацильную группы, а в качестве мигрирующих — *o*-метоксифенилметильную, 2-хлор-2-бутенильную и 5-метокси-2-пентилльную группы (I-IX). Результаты перегруппировок солей I-IX приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

Результаты перегруппировок Стивенса и Соммле аммониевых солей
I-IX под действием эфирной суспензии метилата натрия

Соль	Продукт перегр.	Выход, %	Т.кип., °С/мм (т.пл., °С)	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
I	Ia + Ib	55	142-144/1	1,5110	65,50	8,25	5,73	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	65,82	8,02	5,91
II	IIa + IIб	62,5	124-127/2	1,5392	70,68	7,59	14,0	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O	70,59	7,24	13,13
III	IIIa	72,4	(30)	—	76,28	7,35	5,09	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	76,33	7,42	4,95
IV	IVa	54	73-74/4	1,4632	52,43	7,81	6,65	C ₉ H ₁₆ NO ₂ Cl	52,55	7,78	6,81
V	Va	60,5	65-66/3	1,4748	55,82	7,69	16,4	C ₈ H ₁₃ N ₂ Cl	55,65	7,54	16,23
VI	VIa	65	142-144/6	1,5314	66,75	5,21	5,49	C ₁₄ H ₁₈ NOCl	66,80	7,16	5,57
VII	VIIa	65,2	53-55/2	1,4515	61,39	9,77	6,51	C ₁₁ H ₂₁ NO ₃	61,08	10,1	6,28
VIII	VIIIa	63,3	63-67/2	1,4565	65,93	9,89	15,3	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O	65,71	9,63	15,07
IX	IXa	70	92-94/3	1,5245	73,96	8,81	5,36	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂	73,11	8,59	5,63

Перегруппировка аммониевых солей, содержащих *o*-метилфенилметильную группу, была изучена на примере солей I-III (табл.1).



I: $y = \text{COOCH}_3$; II: $y = \text{CN}$; III: $y = \text{COC}_6\text{H}_5$; I, III: $x = \text{Br}$; II: $x = \text{Cl}$.

Исследования показали, что под действием эфирной суспензии метилата натрия соли I и II образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле в различных соотношениях, а соль III с фенольной группой — только продукт перегруппировок Стивенса. Из табл.2 видно, что повышение температуры и уменьшение полярности растворителя приводит к увеличению относительного количества продукта перегруппировки Стивенса в смеси. Так, соль I в бензоле при 78-80° образует чистый продукт перегруппировки Стивенса, а в ДМСО при 30-33° — в основном продукт перегруппировки Соммле.

Таблица 2

Влияние температуры и природы растворителя на конкуренцию перегруппировок Стивенса и Соммле I и II

Соль	Основание	Растворитель	Температура, °С	Процентное содержание продуктов перегруппировок		Общий выход, %
				Стивенса	Соммле	
I	CH ₃ ONa	эфир	20-30	62	38	52
			30-33	70	30	55
		бензол	30-33	83	17	61
			78-80	98	2	57
	ДМСО	30-33	35	65	56	
II	CH ₃ ONa	эфир	30-33	50	50	62,5
			ДМСО	30-33	26	74
	КОН*	эфир	30-33	48	52	56,5

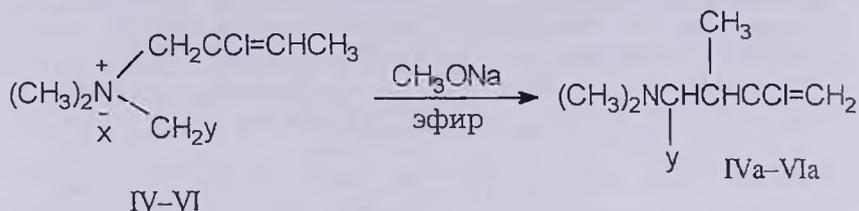
* В случае соли III выход продукта перегруппировки составляет 68,5%.

На примере соли II показано, что природа основания (CH₃ONa, КОН) практически не оказывает влияния на выход и конкуренцию продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле.

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений Ia-IXa и Ib, Ib

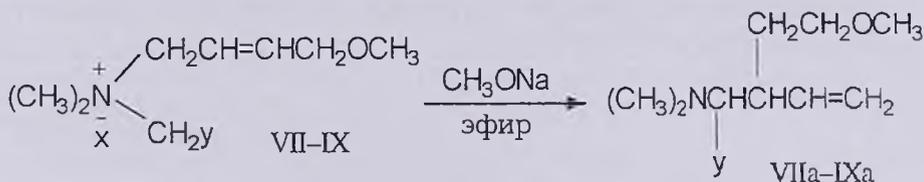
№	ИК спектры, ν , см^{-1}	ЯМР ^1H , CCl_4 , δ , м.д.
Ia Ib	730, 770, 810, 860, 1600, 1785, 3035, 3085 (1,2- и 1,2,3-зам. бенз. кольцо); 1020, 1070, 1200, 1270, 1730 (OCH_3 , COOCH_3)	2,31 с (6H, NCH_3); 2,8-3,7 м (3H, CHCH_2); 3,54 с (3H, Ar-OCH_3); 3,75 с (3H, COOCH_3); 6,6-7,6 м (4H, C_6H_4) 2,20 с (3H, Ar-CH_3); 2,27 с (6H, NCH_3); 3,58 с (3H, Ar-OCH_3); 3,75 с (3H, COOCH_3); 4,31 с (1H, NCH); 6,6-7,6 м (3H, C_6H_3)
IIa IIb	730, 775, 810, 865, 1600, 1780, 3030, 3085 (1,2- и 1,2,3-зам. бенз. кольцо); 1020, 1070, 1200, 1270 (OCH_3); 2245 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	2,25 с (6H, NCH_3); 2,7-3,8 м (3H, CH_2CH); 3,61 с (3H, OCH_3); 6,7-8,1 м (4H, C_6H_4) 2,22 с (6H, NCH_3); 2,24 с (3H, Ar-CH_3); 3,59 с (3H, OCH_3); 4,63 с (1H, NCH), 6,7-8,1 м (3H, C_6H_3)
IIIa	690, 730, 770, 1600, 1780, 1905, 3030, 3085 (моно- и 1,2-зам. аром. кольцо); 1020, 1075, 1200, 1275 ($-\text{OCH}_3$); 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.)	2,44 с (6H, NCH_3); 3,06 д (2H, CH_2 , $\text{J}=8$); 3,84 с (3H, OCH_3); 4,44 т (1H, NCH); 6,7-8,2 м (9H, C_6H_4 , C_6H_5)
IVa	895, 1695, 3090 ($\text{CCl}=\text{CH}_2$); 1020, 1047, 1070, 1150, 1730 (COOCH_3)	1,04 д и 1,17 д (3H, CH_3CH , $\text{J}=6,8$); 2,21 с и 2,26 с (6H, NCH_3); 2,8-3,1 м (1H, CH_3CH); 3,13 д и 3,19 д (1H, NCH , $\text{J}=10$); 3,63 с (3H, OCH_3); 4,93 с и 5,07 с (2H, $\text{CH}_2=$)
Va	895, 1625, 3095 ($\text{CCl}=\text{CH}_2$); 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	1,05 д и 1,16 д (3H, CH_3CH , $\text{J}=6,7$); 2,23 с и 2,26 с (6H, NCH_3); 2,9-3,2 м (1H, CH_3CH); 3,21 д и 3,28 д (1H, NCH , $\text{J}=10,2$); 4,94 с и 5,08 с (2H, $\text{CH}_2=$)
VIa	715, 750, 890, 920, 1590, 1595, 1605, 1625, 3080 ($\text{CCl}=\text{CH}_2$, C_6H_5); 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.)	0,93 д и 1,2 д (3H, CH_3CH , $\text{J}=6,8$); 2,23 с (6H, NCH_3); 2,9-3,2 м (1H, CH_3CH); 3,22 д и 3,29 д (1H, NCH , $\text{J}=10,1$); 4,98 с и 5,11 с (2H, $\text{CH}_2=$); 7,1-8,0 м (5H, C_6H_5)
VIIa	920, 990, 1645, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1045, 1070, 1120, 1240, 1730 (OCH_3 , COOCH_3)	0,8-1,4 м (2H, CHCH_2); 2,21 с (6H, NCH_3); 2,4-2,9 м (1H, $\text{CH-CH}=\text{}$); 3,28 с (3H, CH_2OCH_3); 3,2-3,5 м (3H, NCH , CH_2O); 3,55 с и 3,64 с (3H, COOCH_3); 4,82-5,95 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)
VIIIa	920, 985, 1650, 3030, 3090 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1075, 1130, 1180 (OCH_3); 2245 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	1,1-1,6 м (2H, CHCH_2); 2,21 с и 2,27 с (6H, NCH_3); 2,2-2,6 м (1H, CHCH_2); 3,05 с и 3,24 с (3H, OCH_3); 3,12 д и 3,19 д (1H, NCH , $\text{J}=10$); 3,2-3,5 м (2H, CH_2O); 4,7-6,0 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)
IXa	690, 770, 1585, 1600, 1802, 1880, 3065, 3085 (C_6H_5); 915, 950, 1650, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1080, 1135, 1170 ($-\text{OCH}_3$); 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.)	1,1-1,6 м (2H, CHCH_2); 2,22 с и 2,28 с (6H, NCH_3); 2,4-2,9 (1H, CHCHN); 3,24 с (3H, OCH_3); 3,2-3,4 м (2H, CH_2O); 4,08 д и 4,13 д (1H, NCH , $\text{J}=10,2$); 4,5-6,1 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7,2-8,0 м (5H, C_6H_5)

Показано также, что аммониевые соли IV-VI с 2-хлор-2-бутенильной группой из конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса вступают исключительно в 3,2-перегруппировку, образуя с хорошими выходами α -диалкиламиноэфир (IVa), -нитрил (Va) и -кетон (VIa), содержащие в γ -положении при двойной связи атом хлора (табл.1).



IV, IVa: $y=\text{COOCH}_3$; V, Va: $y=\text{CN}$; VI, VIa: $y=\text{COC}_6\text{H}_5$; IV, VI: $x=\text{Br}$; V: $x=\text{Cl}$.

Исключительное протекание 3,2-перегруппировки с образованием аминов VIIa-IXa наблюдается и в случае солей VII-IX, содержащих 5-метокси-2-пентенильную группу.



VII, VIIa: $y=\text{COOCH}_3$; VIII, VIIIa: $y=\text{CN}$; IX, IXa: $y=\text{COC}_6\text{H}_5$;
VII, IX: $x=\text{Br}$; VIII: $x=\text{Cl}$.

На примере аммониевых солей V, VI, VIII и IX показано, что замена метилата натрия на порошок едкого кали не оказывает заметного влияния на выход продуктов перегруппировки.

Строение полученных продуктов установлено на основании данных ИК и ЯМР ^1H спектров, а чистота проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах "UR-20" и "Specord JR-75", спектры ЯМР — на спектрофотометре "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц относительно ТМС в CCl_4 . ГЖХ соединений проводили на приборе "ЛХМ-80", колонка — 10% апиезон L на носителе инертон АW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелия) 60 мл/мин, температура 170-220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Общее описание перегруппировок солей I-IX под действием эфирной суспензии метилата натрия (порошка едкого кали). К 0,015 моля испытуемой соли в 10 мл абс. эфира добавляли 0,03 моля метилата натрия

или порошка едкого кали. Реакционную смесь время от времени встряхивали и растирали. В некоторых случаях при необходимости для инициирования реакции добавляли несколько капель абс. метанола. По окончании экзотермической реакции смесь кипятили 20-25 мин, затем обрабатывали водой. Верхний эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили над сульфатом магния, затем в случае солей I и II с помощью ГЖХ определяли соотношение продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле. После отгонки эфира перегонкой остатка выделяли смесь продуктов перегруппировок (табл.1).

Аналогично вышеописанному проводили перегруппировку соли I в бензоле при 78-80°C с той лишь разницей, что реакционную смесь при этой температуре выдерживали всего 10 мин, затем обрабатывали.

При проведении перегруппировок солей в ДМСО реакционную смесь в течение 30 мин выдерживали при 30-33° и обрабатывали эфиром и водой. Эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. После высушивания эфирных вытяжек перегонкой выделяли смесь продуктов перегруппировок (табл.2).

Выходы продуктов перегруппировок Va, VIa, VIIa и IXa при использовании едкого кали составляют соответственно 57,5; 61,3; 60,5 и 66%.

**ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼ ՎԱՐՇ ԵՐՐՈՐՂԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ՍՏԻՎԵՆՍԻ ԵՎ ՍՈՄԼԵՒ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐՈՎ**

**Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ա. ՋԱՆԻՆՅԱՆ,
Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ**

Իրականացվել է տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով չհագեցած երրորդային ամինների սինթեզ: օ-Սնթօքսիֆենիլմեթիլ խումբ պարունակող աղերի օրինակի վրա ուսումնասիրվել է շերմաստիճանի, լուծիչի եւ հիմքի բնույթի ազդեցությունը Ստիվենսի եւ Սոմլեի վերախմբավորումների վրա: Տույց է տրվել, որ շերմաստիճանի բարձրացումը եւ լուծիչի սյուլարույան փոքրացումը նպաստում է Ստիվենսի վերախմբավորմանը, իսկ հիմքի բնույթը նկատելի ազդեցություն չի թողնում նշված վերախմբավորումների մրցակցություն վրա:

**THE SYNTHESIS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED TERTIARY AMINES
BY STEVENS AND SOMMELET REARRANGEMENTS**

**G. T. SARGSYAN, W. E. KARAPETYAN, A. A. JANINYAN,
J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN**

The synthesis of unsaturated tertiary amines with different functional groups has been realized by Stevens and Sommelet rearrangements of ammonium compounds. The influence of temperature, solvent and base nature on the Stevens and Sommelet rearrangements for the o-methoxyphenyl group containing salts has been studied. It has

been shown that a rise of temperature and decrease of solvent polarity facilitate the Stevens rearrangement while the competition of both rearrangements practically doesn't depend on nature of base.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Pine S.H.* // *Organic Reactions*, 1970, v.18, p.403.
- [2] *Lepley A.R., Giampini A.G.* // *Mechanisms of Molecular Migrations*, 1971, v.3, p.297.
- [3] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджанян С.М.* // *Арм. хим. ж.*, 1976, т.29, №5, с.403.
- [4] *Разина Т.Л., Оганджанян С.М., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // *Арм. хим. ж.*, 1982, т.35, №10, с.644.
- [5] *Кочарян С.Т., Оганджанян С.М., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // *ЖОрХ*, 1982, т.9, вып.9, с.1861.
- [6] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Бабаян А.Т.* // *ЖОрХ*, 1985, т.21, вып.1, с.56.