

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАРБОНАТА КАЛИЯ В АЦЕТОНЕ**

**Л. А. БАБАЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 VII 2001

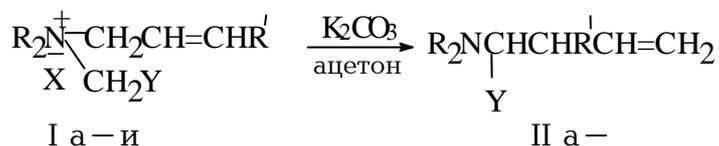
Показано, что аммониевые соли различного строения под действием карбоната калия в ацетоне гладко подвергаются перегруппировке Стивенса с образованием диалкиламиноэфиров, -кетонов и -нитрилов с хорошими выходами. На примере солей, содержащих заместители в мигрирующей группе, установлено, что перегруппировка идет региоспецифично с образованием продуктов 3,2-перегруппировки Стивенса.

Табл. 2, библиографических ссылок 14.

Согласно имеющимся в литературе данным и результатам наших исследований на ход перегруппировок Стивенса и Соммле значительное влияние оказывает природа основного агента и растворителя. Наиболее часто с этой целью применялся амид натрия в жидком аммиаке [1], литийорганические соединения в эфире (бензоле)[2,3], водные растворы щелочей [4], спиртовые растворы алкоголятов щелочных металлов [5]. Круг этих соединений нами был расширен с применением щелочных металлов [6] и их фторидов [7]. Сравнение указанных щелочных агентов в реализации перегруппировок Стивенса и Соммле показало, что наилучшие результаты получаются при применении эфирной суспензии алкоголята натрия [8]. Реакции в водных растворах щелочей и спиртовых растворах алкоголята зачастую сопровождаются конкурентными реакциями отщепления и нуклеофильного замещения. Показано, что под действием алкоголята натрия перегруппировка особенно чувствительных к действию оснований аммониевых солей, в частности, содержащих пропаргильную группу, сопровождается значительным осмолением.

Известно, что в реакциях конденсации и алкилирования во многих случаях применяется такое мягкое основание, как поташ в растворе ацетона [9-11]. Исходя из общности первых стадий этих реакций и

перегруппировок Стивенса и Соммле можно было ожидать, что система поташ-ацетон может быть успешно применена и для осуществления названных перегруппировок. Для проверки нами было изучено взаимодействие с ацетоновым раствором поташа солей I а-и. Результаты оказались положительными. Во всех случаях, в том числе и в случае солей с лабильной карбоксиметильной группой, были получены продукты перегруппировки Стивенса с хорошими выходами (табл.1).



R = CH<sub>3</sub>, R' = H, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (а); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (б);  
R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R' = H, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в); R = R' = CH<sub>3</sub>, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (г);  
R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (д); R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
Y = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (е); R = CH<sub>3</sub>, R' = H, Y = COOCH<sub>3</sub> (ж); R = CH<sub>3</sub>, R' = H,  
Y = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (з); R = CH<sub>3</sub>, R' = H, Y = CN (и); Ia – з Xa Br; I и Xa Cl

Следует отметить, что, согласно спектральным данным, соли Ia-и из конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок вступают только в последнюю, хотя в случае солей с аллильной группой это трудно однозначно утверждать, т.к. обе перегруппировки приводят к образованию одного и того же соединения. Однако исходя из того, что стерические и электронные факторы для осуществления 3,2-перегруппировки солей с аллильной группой более благоприятны, можно предположить, что и в случае солей Ia-б, ж-и перегруппировка Стивенса идет с инверсией аллильной группы.

Строение продуктов перегруппировки IIа-и доказано данными ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектров (табл.2), а чистота проверена методом ГЖХ. Строение соединений I г,ж,з,и доказано также встречным синтезом, идентификацией по ГЖХ с известными образцами [7,12,13].

Таким образом, нами найден новый универсальный основной реагент для успешного осуществления стивенсовской перегруппировки аммониевых солей.

Таблица 1

Результаты перегруппировки Стивенса солей I а-и под действием карбоната калия в ацетоне

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т кип., °С (ρ, мм рт ст), (Т. пл., °С)	nd <sup>20</sup>	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Продолж.	Лит
					С	Н	N		С	Н	N		
Ia	IIa	73,8	110 – 112/2	1,5288	77,08	8,51	7,14	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO	76,85	8,37	6,90	2	[14]
Iб	IIб	75	115 – 118/2	1,4928	77,52	9,46	6,41	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO	77,92	9,09	6,06	4	–
Iв	IIв	82	147 – 148/4	1,5397	79,43	8,98	5,41	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO	79,01	8,64	5,76	6	–
Iг	IIг	78	112 – 115/4	1,4939	77,84	8,41	6,07	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO	77,42	8,75	6,45	3	[7]
Iд	IIд	64	139 – 140/3	1,4817	79,04	6,92	5,79	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO	79,38	8,95	5,45	6	–
Iе	IIе	90	(85 – 86)	–	81,37	7,21	4,75	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO	81,72	7,53	5,02	10	–
Iж	IIж	52	62 – 63/4	1,4409	61,41	9,87	8,59	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	61,14	9,55	8,91	6	[12]
Iз	IIз	58	70 – 71/10	1,4368	63,38	10,08	7,93	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	63,15	9,94	8,18	8	[12]
Iи	IIи	74	53 – 55/4	1,4426	67,51	9,28	22,14	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	67,74	9,67	22,58	13	[13]

ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектры соединений (Пб, в, д)

№	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ №	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ в $\text{CCl}_4$ , $\delta$ , м.д. (J, Гц)
Пб	985, 940, 3030, 3085, ( $\text{CH}=\text{CH}_T$ ); 690, 765, 800, 805, 880, 3030, 3080 (аромат. кольцо); 85 ( $\text{C}=\text{O}$ )	0,87т(6H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , J 7); 2,46кв (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,10-3,15м(2H, $\text{CH}_2$ ); 4,17 т (1H, NCH, J <sub>1</sub> 9,3, J <sub>2</sub> 4,6); 4,70-5,25м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,38-6,20м(1H, $\text{CH}=\$ ); 7,0-8,38м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
Пв	990, 940, 3075, 3075 ( $\text{CH}=\text{CH}_T$ ); 690, 770, 850, 880, 805, 875, 3035, 3065 (аромат. кольцо); 85 ( $\text{C}=\text{O}$ )	1,20-1,65м(6H, $\beta, \gamma$ $\text{CH}_2$ ); 2,30-2,75м (4H, ( $\text{CH}_2$ )); 2,05-3,10м(2H, $\text{CH}_2$ ); 4,15 т (1H, NCH, J <sub>1</sub> 9,3, J <sub>2</sub> 4,6); 4,70-5,25м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,25-6,10м(1H, $\text{CH}=\$ ); 7,05-8,20м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
Пд	990, 940, 3030, 3080 ( $\text{CH}=\text{CH}_T$ ); 690, 750, 850, 800, 805, 880, 3040, 3065 (аромат. кольцо), 85 ( $\text{C}=\text{O}$ )	0,86д и 1,13д(3H, $\text{CH}_3\text{CH}$ , J 6,6); 1,25-1,60м(6H, ( $\text{CH}_2$ )); 2,49м(4H, $\alpha\text{CH}_2$ ); 2,84м(1H, $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 3,92д и 3,98д(1H, NCH, J 10,5); 4,81д.д. и 4,98д.д. (1H, $\text{CH}_2=$ , J <sub>1</sub> 10,5, J <sub>2</sub> 1,2); 4,94д.д. и 5,05д.д. (1H, $\text{CH}_2=$ , J <sub>1</sub> 17,7, J <sub>2</sub> 1,2); 5,97ддд и 5,59ддд(1H, $\text{CH}=\$ , J <sub>1</sub> 17,7, J <sub>2</sub> 10,5, J <sub>3</sub> 7,5); 7,40-7,75м(5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )

## Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах “UR –20” и “Spekord IR- 75”, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре “Perkin- Elmer R- 12 В” с рабочей частотой 60 МГц относительно внутреннего стандарта (ГМДС) в  $\text{CCl}_4$ . Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе “ЛХМ-80”, детектор по теплопроводности, колонка 2000(3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton- AW, температура колонки 100-210°C (16°C/мин), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

**Общее описание перегруппировки солей Ia-и.** Смесь 0,01 моля соли и трехкратного мольного количества карбоната калия в 8-10 мл абсолютного ацетона кипятили (табл.1), затем с помощью водоструйного насоса отгоняли ацетон, после чего к остатку добавляли воду, эфир и хорошо перемешивали. Эфирный слой отделяли, а водный еще раз экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили сульфатом магния и перегоняли (табл.1).

**ԱՍՈՆՆՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ  
ԱՑԵՏՈՆՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ**

**Լ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է տարբեր կառուցվածքի չորրորդային ամոնիումային աղերի եւ կալիումի կարբոնատի փոխազդեցությունը ացետոնում: Ցույց է տրվել, որ բոլոր աղերը նշված պայմաններում հեշտությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի վերախմբավորման, առաջացնելով բարձր ելքերով 2-դիալկիլամինոէթերներ,- -կետոններ եւ -նիտրիլներ: Միգրվող խմբում  $\gamma$ -դիրքում վերախմբավորումը գնում է ռեգիոսպեցիֆիկ, առաջացնելով Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման արգասիքներ:

**STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS UNDER  
THE ACTION OF POTASSIUM CARBONATE IN ACETONE**

**L. A. BABAYAN, J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN**

The reaction of some ammonium salts with potassium carbonate in acetone is studied. It is shown that ammonium salts with different structures under the above-mentioned conditions smoothly undergo Stevens rearrangement resulting in the formation of  $\alpha$ -dialkyl aminoethers, -ketones, -nitriles in good yields. On the example of salts containing  $\gamma$ -substituents in the migrating group it is established that the rearrangement proceeds regiospecifically with formation of products of 3,2-rearrangement.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Jones G.C., Beard W.Q. Hauser C.R. // J.Org.Chem., 1962, v. 28. N 1, p. 199.
- [2] Giumanini A.G., Lepley A.R. // X Congress National della Societa Chimica Italiana, Padova, 1968, comm. XIII/25 (1968).
- [3] Hellman H., Unselde W. // Ann., 1968, B. 631, N 1-3, S 82.
- [4] Iwai I., Hirotska T. // Chem.Pharm. Dull. (Tokyo), 11, 1556 (1963), C.A. 1964, v. 60, p. 9174h.
- [5] Thomson T., Stevens T.S. // J.Chem.Soc., 1932, p.55.
- [6] Կոչարյան Ս.Տ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. // Արմ.հիմ.ժ., 1979, տ. 32, № 9, ս. 749.
- [7] Կոչարյան Ս.Տ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. // Արմ. հիմ. ժ., 1981, տ. 34, № 5, ս. 409.
- [8] Քոչարյան Ս.Տ., Օգանձյանյան Ս.Մ., Կոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. //Արմ.հիմ.ժ., 1982, տ. 35, №10, ս.644.
- [9] Бюлер К., Пирсон Д. Органический синтез, М., Мир, 1973, с. 171, 301.
- [10] Claisen L., Eisleb O. //Ann., 1901, v 401, p.29.
- [11] Claisen L. // Ann., 1919, v 418, p.97.
- [12] Կոչարյան Ս.Տ., Օգանձյանյան Ս.Մ., Բաբայան Ա.Տ. // Արմ. հիմ. ժ., 1976, տ. 29, №1, ս. 42.
- [13] Կոչարյան Ս.Տ., Օգանձյանյան Ս.Մ., Քոչարյան Ս.Տ., Բաբայան Ա.Տ. //ՋՕՐԽ, 1982, տ.18, ԿԻՄ. 9, ս. 1861.
- [14] Millard B.J., Stevens T.S. // J. Chem. Soc., 1963, p. 3397.