

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 542.947.333 + 547.38 + 547.656

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ 3,3-ДИМЕТИЛБУТАНОН-2-ИЛЬНУЮ
И АЛКИН-2-ИЛЬНУЮ ГРУППЫ**

С. Т. КОЧАРЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, Н. П. ЧУРКИНА и А.М.ОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

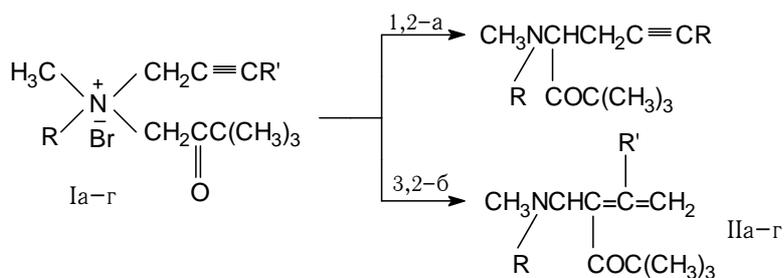
Поступило 10 VII 2001

Аммониевые соли, содержащие наряду с 3,3-диметилбутанон-2-ильной алкин-2-ильную группу, под действием эфирной суспензии гидроксида калия подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием диалкиламинокетонов алленового строения. Неспособность этих соединений подвергаться аллен-диеновой изомеризации в условиях реакции в присутствии избытка основного агента объясняется пространственными факторами, обусловленными наличием третбутильного фрагмента в принимающей группе.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

В предыдущих работах была изучена стивенсовская перегруппировка аммониевых солей, сочетающих 3,3-диметилбутанон-2-ильную и аллильную или арилметильную группы [1,2].

Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей Ia-г аналогичного строения, содержащих в качестве мигрирующей алкин-2-ильную группу. Перегруппировка солей Ia-г была осуществлена под действием эфирной суспензии порошкообразного едкого кали. Теоретически эти соли могут подвергаться как 3,2-, так и 1,2-перегруппировке Стивенса (а,б):



R=CH₃, R'=H (а); R=R'=CH₃ (б); R=CH₂C≡CCH₃, R'=CH₃ (в);
R=CH₃, R'=C₆H₅ (г).

Исследования показали, что из возможных конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок соли Ia-г подвергаются исключительно 3,2-перегруппировке, приводя к образованию аминокетонов алленового строения (табл.1). Так как перегруппировка солей Ia-г идет региоспецифично, то эту реакцию можно предложить в качестве удобного метода синтеза диалкиламинокетон алленового строения. Ранее нами было показано, что соли аммония такого же строения, содержащие в качестве принимающей ацетонитрильную или фенацильную группу, в тех же условиях образуют не алленовые аминокетоны, а продукты их дальнейшего превращения – аминокетоны диенового строения [3]. Отсутствие аллен-диеновой изомеризации в случае продуктов перегруппировки солей Ia-г, по-видимому, можно объяснить стерическим влиянием третбутильного фрагмента в 3,3-диметилбутанон-2-ильной группе.

Продукты перегруппировки IIa-г идентифицированы на основании данных ИК и ЯМР ¹H спектров (табл.2), а чистота проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометрах “UR-20” и “Specord IR-75”, спектры ЯМР ¹H растворов исследованных соединений в четыреххлористом углероде – на спектрометре “Perkin-Elmer R-12B” (60 МГц), соответственно, относительно внутреннего стандарта ГДС. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе “ЛХМ-80”, детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16°C/мин), 10% Apieson L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин. 1-Бром-3,3-диметилбутанон-2 получен по методике [4].

Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа продуктов перегруппировки солей Ia-г под действием эфирной суспензии порошкообразного едкого кали

Исходная соль, №	Продукт перегруппировки	Выход, %	T _{кип.} , °C /мм рт ст	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
I à	II à	47	80-81/11	1,4660	80,03	10,39	7,85	C ₁₁ H ₁₉ NO	79,93	10,55	7,73
I á	II á	75	72-73/4	1,4695	73,45	10,55	7,25	C ₁₂ H ₂₁ NO	73,85	10,77	7,18
I â	II â	57	127-128/7	1,4835	77,09	8,05	6,31	C ₁₅ H ₂₃ NO	77,25	7,87	6,00
I ã	II ã	72	148-150/7	*	79,04	8,59	5,76	C ₁₇ H ₂₃ NO	79,38	8,95	5,45

* Из-за вязкости n_D²⁰ определить не удалось.

STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 3,3-DIMETHYLBUTANON-2-YL AND ALKYNE-2-YL GROUPS

S. T. KOCHARYAN, V. E. KARAPETYAN, N. P. CHURKINA and A. M. OSYAN

It is shown that ammonium salts containing 3,3-dimethylbutanon-2-yl group together with an alkyne-2-yl group undergo Stevens rearrangement under the action of ether suspension of potassium hydroxide resulting in the formation of α -dialkylaminoketones of allenic structure. These compounds do not undergo to allene-dienic isomerization under the reactions conditions in the presence of excess of basic agents.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П.* //ЖОХ, 2000, т. 70, вып. 7, с. 1165.
- [2] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П.* //ЖОХ, 2000, т. 70, вып. 7, с. 1169.
- [3] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Восканян В.С., Бабаян М.А.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №12, с. 977.
- [4] *Губен И.* Методы органической химии. М., ГРХЛ., 1935, т. 3, вып.3, с. 401.