

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.415 +547.384+ 661.185.23

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНУЮ И АРИЛ-, БЕНЗИЛ- ИЛИ ФЕНИЛЭТИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППЫ

С. А. ОВАКИМЯН, А. В. БАБАХАНИЯН, Ш. Ф. АКОПЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 6 V 2003

Показано, что аммониевые соли(содержащие наряду с β,γ -непредельной арил-, бензил- или фенилэтилоксикарбонилметильную группы, под действием фенолятов или алкоголятов натрия подвергаются 3,2-сигматропной перегруппировке с образованием эфиров α -диалкиламинопентен-5-овой кислоты. Аналогично реагирует в тех же условиях и хлорид диметилфурфурилфенилоксикарбонилметиламмония с образованием исключительно продукта перегруппировки Соммле — фенилового эфира N,N-диметил- β -(α -метилфурил)глицина. Изучением антимикробной активности некоторых аммониевых солей показано, что их 3% водные растворы проявляют бактерицидное действие в отношении эталонных штаммов кишечной палочки (шт. 1257) и золотистого стафилококка (шт. 906).

Табл. 4,библ. ссылок 8.

Исследование аммониевых солей, содержащих β,γ -непредельную и метил- или фенилоксикарбонилметильную группы, показало, что под действием эфирной суспензии различных алкоголятов натрия они в основном или полностью подвергаются переэтерификации с последующей стивенсовской перегруппировкой. При использовании в качестве основного агента фенолята натрия в бензоле переэтерификация не имеет места – получают целевые продукты перегруппировки [1].

С учетом влияния условий реакции и структурных факторов на ход перегруппировки Стивенса изучено поведение аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей арил-, бензил- или фенилэтилоксикарбонилметильную группы, под действием фенолятов и алкоголятов натрия в разных растворителях. Исходные неопределенные аммониевые соли, получены взаимодействием соответствующих неопределенных третичных аминов с ариловым, бензиловым или фенилэтиловым эфирами монохлоруксусной кислоты в эквимольных количествах при комнатной температуре с хорошими выходами (табл.1).

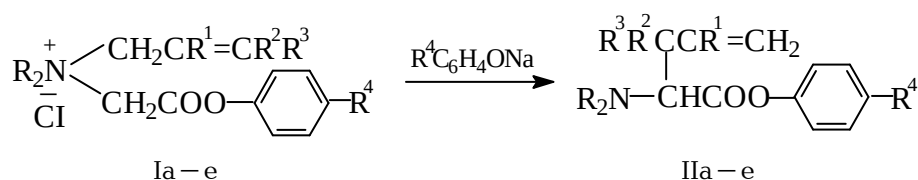
Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа солей I а-п

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			N	Cl ⁻		N	Cl ⁻
Ia	78	145 – 147	5,39	13,78	C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ Cl	5,48	13,89
Iб	77	*	5,01	13,10	C ₁₄ H ₂₀ NO ₂ Cl	5,19	13,17
Iв	81	216 – 217	5,00	12,11	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,74	12,01
Iг	79	139 – 140	4,27	10,79	C ₁₈ H ₂₆ NO ₂ Cl	4,33	10,97
Id	80	118 – 120	5,26	13,28	C ₁₄ H ₂₀ NO ₂ Cl	5,19	13,17
Ie	76	171 – 172	5,01	12,56	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,94	12,52
Iж	75	135 – 137	4,68	11,95	C ₁₅ H ₁₈ NO ₃ Cl	4,74	12,01
Iз	85	107 – 108	5,12	13,10	C ₁₄ H ₂₀ NO ₂ Cl	5,19	13,17
Iи	74	103 – 105	4,86	12,45	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,94	12,52
Iк	75	98 – 100	4,90	12,49	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,94	12,52
Iл	90	*	5,00	12,59	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,94	12,52
Iм	82	97 – 99	4,67	11,86	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ Cl	4,71	11,93
Iн	76	86 – 87	4,66	11,87	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ Cl	4,71	11,93
Io	88	90 – 91	4,74	12,10	C ₁₆ H ₂₂ NO ₂ Cl	4,74	12,01
Iп	89	136 – 137	4,22	10,69	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂ Cl ₂	4,40	10,91

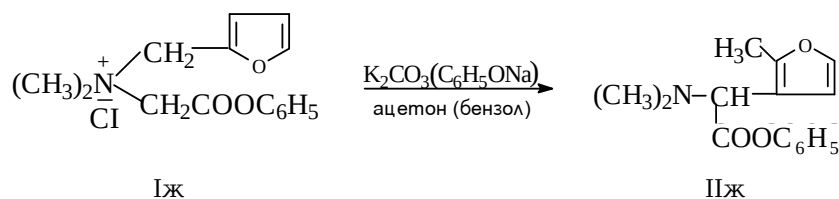
Примечание: * – гигроскопичные вещества.

Для осуществления перегруппировки аммониевых солей Ia-ж с арилоксикарбонилметильной группой в качестве основных агентов были использованы фенолят натрия или его *л*-метильное производное, а в качестве растворителей – бензол, ДМСО, ДМФА.



I, II а-а, R = CH₃, R¹=R²=R³=R⁴=H (а); R=R¹=CH₃, R²=R³=R⁴=H (а); R₂=(CH₂)₅, R¹=R²=R³=R⁴=H (а); R₂=(CH₂)₅, R¹=R⁴=H, R²=R³=CH₃ (а); R=R⁴=CH₃, R¹=R²=R³=H (а); R=R¹=R⁴=CH₃, R²=R³=H (а).

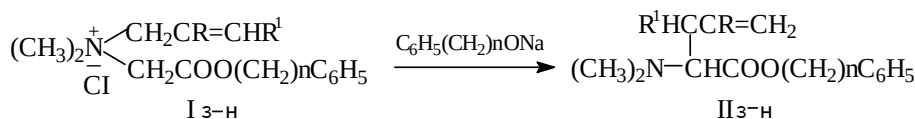
На примере солей Ia, ж показано, что перегруппировка имеет место и под действием карбоната калия в ацетоне. Следует отметить, что в случае аммонийной соли Iж, содержащей фурфурильную группу, имеет место исключительно перегруппировка Соммле [2].



Однако выходы продуктов перегруппировки указанных солей несколько ниже, чем в случае аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей алкилоксикарбонилметильную, ацетонильную или фенацильную группы [3].

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что природа основного агента и растворителя не оказывает существенного влияния на ход и выходы продуктов стивенсовской перегруппировки солей I а-ж.

Исследование поведения аммониевых солей Iз-н с бензил- или фенилэтил-оксикарбонилметильными группами под действием алкоголятов натрия бензилового и фенилэтилового спиртов в толуоле показало, что региохимия перегруппировки не меняется.



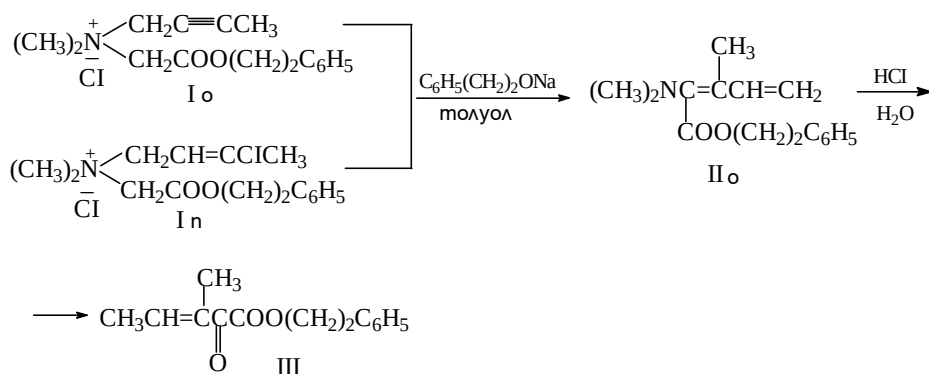
I, II з-н, R=R¹=H, n=1 (з); R=CH₃, R¹=H и n=1 (и); R=H и R¹=CH₃ и n=1 (к); R=R¹=H и n=2 (л); R=CH₃ и R¹=H и n=2 (м); R=H и R¹=CH₃ и n=2 (н).

Как и следовало ожидать, перегруппировка солей Io и Ip под действием 2-фенилэтилата натрия привела к образованию одного и того же соединения Po, являющегося продуктом 3,2-сигматропной перегруппировки [4]. Последний кислотным гидролизом переведен в соответствующий кетоэфир PII [5].

Таблица 2

**Выходы, константы и данные элементного анализа продуктов перегруппировок
солей I а-п**

Исход- ная соль	Продукт пере- группи- ровки	Основной агент/растворитель	Вы- ход, %	Ткип. °С, (мм рт. ст)	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
						С	Н	N		С	Н	N
Ia	Па	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆ K ₂ CO ₃ /ацетон	45 46	108 – 109/3	1,5130	70,71	7,18	6,92	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂	71,23	7,76	6,3
Iб	Пб	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆	54	115 – 117/2	1,5089	72,67	7,88	5,63	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72,10	8,15	6,01
Iв	Пв	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆ C ₆ H ₅ ONa/ДМФА	53 60	154 – 156/4	1,5276	73,61	8,53	5,89	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	74,13	8,11	5,41
Iг	Пг	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆ C ₆ H ₅ ONa/ДМСО	40 36	147 – 150/1	1,5168	75,85	8,31	5,25	C ₁₈ H ₂₅ NO ₂	75,26	8,71	4,88
Iд	Пд	<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ONa/C ₆ H ₆ <i>п</i> - CH ₃ C ₆ H ₄ ONa/ДМФА	57 55	107 – 109/1	1,5224	72,64	7,85	5,70	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72,10	8,15	6,01
Iе	Пе	<i>п</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ONa/C ₆ H ₆ <i>п</i> - CH ₃ C ₆ H ₄ ONa/ДМФА	47 44	123 – 125/3	1,5074	75,26	9,43	4,99	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,87	8,50	5,67
I ж	Пж	C ₆ H ₅ ONa/C ₆ H ₆ K ₂ CO ₃ /ацетон	49 44	142 – 144/1	1,4876	70,03	6,07	5,92	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃	69,50	6,56	5,41
Iз	Пз	C ₆ H ₅ CH ₂ ONa/толуол	54	113 – 114/2	1,5116	72,44	8,37	6,26	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72,10	8,15	6,01
Iи	Пи	C ₆ H ₅ CH ₂ ONa/толуол	61	124 – 126/2	1,5170	72,43	8,19	5,85	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,87	8,50	5,67
Iк	Пк	C ₆ H ₅ CH ₂ ONa/толуол	46	137 – 139/4	1,5132	73,12	8,23	6,02	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,87	8,50	5,67
Iл	Пл	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ ONa/толуол	48	129 – 131/3	1,5140	72,41	8,14	5,89	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,87	8,50	5,67
Iм	Пм	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ ONa/толуол	58	131 – 133/2	1,5136	73,11	8,49	5,07	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂	73,56	8,81	5,36
Iн	Пн	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ ONa/толуол	54	147 – 149/4	1,5001	73,27	8,56	5,11	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂	73,56	8,81	5,36
Iо	По	C ₆ H ₅	48	150 – 151/3	1,4857	73,38	7,69	5,67	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	74,13	8,11	5,41
Iп		(CH ₂) ₂ ONa/толуол										



Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные аммониевые соли Ia-п в указанных условиях из конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса вступают только в последнюю с образованием соответствующих аминозэфиров (табл. 2). Строение продуктов перегруппировки и их индивидуальность подтверждены на основании данных ИК(ЯМР ^1H спектров (табл. 3) и ГЖХ.

Таблица 3

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений II а-о

Соединение	ИК спектр, $\nu \cdot \text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д. (J, Гц)
II а	920,990,1640,1825,3015,3080($\text{CH}=\text{C H}_2$); 690,770,1600,3035,3065 (C_6H_6); 1070,1145,1210,1250,1755 (COOAr)	2,23с (6H, NCH_3); 2,22-2,35м (2H, CH_2); 3,10т (1H, NCH , $J=8,0$); 4,81- 5,23м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,42- 6,10м (1H, $\text{CH}=-$); 7,0-7,30м (5H, C_6H_5)
II б	890,1805,1650,2975,3080($\text{CH}=\text{CH}_2$); 695,765,1600,3030,3065 (C_6H_6); 1075,1150,1210,1275,1755 (COOAr)	1,65д.д (3H, $\text{CH}_3\text{C}=-$, $J_1=8,0$, $J_2=1,2$); 2,21м (2H, CH_2); 2,22с (3H, NCH_3); 3,12т (1H, NCH , $J=8,0$); 4,68м (2H, $\text{CH}_2=$); 7,05-7,30м (5H, C_6H_5)
II в	920,990,1640,1825,3015,3085($\text{CH}=\text{C H}_2$); 690,770,1600,3030,3065 (C_6H_6); 1070,1150,1210,1255,1755 (COOAr)	1,22-1,71м (6H, $\beta, \gamma_{\text{CH}_2}$); 2,03-2,63м (6H, α_{CH_2} , $\text{CH}_2\text{CH}=-$); 2,82т (1H, NCH , $J=7,0$); 4,73-5,15м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,42-6,12м (1H, $\text{CH}=-$); 7,05-7,30м (5H, C_6H_5)
II г	920,985,1640,1825,3015,3085($\text{CH}=\text{C H}_2$); 690,770,1600,3030,3070 (C_6H_6); 1070,1150,1210,1255,1755 (COOAr)	0,93-0,98с (6H, $\text{CH}_3\text{C}=-$); 1,25-1,70м (6H, $\beta, \gamma_{\text{CH}_2}$); 2,05-2,65м (6H, (α_{CH_2} , $\text{CH}_2\text{CH}=-$); 2,83т (1H, NCH , $J=7,1$); 4,71-5,22м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,42-6,15м (1H, $\text{CH}=-$); 7,00-7,25м (5H, C_6H_5)
II д	915,990,1640,1825,3015,3085($\text{CH}=\text{C H}_2$); 750,1600,3030,3070 (C_6H_4); 1070,1150,1210,1250,1775,1755 (COOAr)	2,21с (6H, NCH_3); 2,22-2,24м (5H, Ar-CH_3 , CH_2); 2,83т (1H, NCH , $J=8,1$); 4,68-5,20м (2H, $\text{CH}_2=$); 5,44-6,20м (1H, $\text{CH}=-$); 7,05-7,30м (5H, C_6H_5)

П е	890,1800,1650,2975,3080(CH = C H ₂); 695,770,1600,3030,3065 (C ₆ H ₆); 1075,1155,1210,1275,1755 (COOAr)	1,67д,д (3H, CH ₃ C=, J=8,0, J ₂ =1,2); 2,24с (3H, Ar-CH ₃); 2,21м (2H, CH ₂ =) 2,23с (3H, NCH ₃); 3,17т (1H, NCH, J=8,0); 4,66м (2H, CH ₂ =); 7,05-7,25м (5H, C ₆ H ₅)
П ж	1520,1590(фур.кольцо); 690,770,770,600,у025,у070(C ₆ H ₆); 1075,1155,1210,1275,1755 (COOAr)	2,21с (6H, NCH ₃); 2,24с (3H, CH ₃ C=); 3,85с (1H, NCH); 6,38д (1H, β _{CH=}); 7,23д (1H, α _{CH=} , J=2,0); 7,15-7,30м (5H, C ₆ H ₅)
П з	915,990,1640,1825,у015,у085(CH = CH ₂); 690,755,1600,у0у5,у065 (C ₆ H ₅); 1070,1145,1245,17у5 (COOR)	2,04с (6H, NCH ₃); 2,15-2,40м (2H, CH ₂); 3,07т (1H, NCH, J=8,0); 4,27-4,29с (2H, CH ₂ O); 4,60-5,05м (2H, CH ₂ =); 5,44-5,93м (1H, CH=); 7,03м (5H, C ₆ H ₅)
П и	890,1650,1825,у080(CH = CH ₂); 690,750,1600,у0у5,у065(C ₆ H ₅); 1070,1150,1245,1270,17у5(COOR)	1,61с (3H, CH ₃ C=, J ₁ =8,0, J ₂ =1,2); 2,15с (6H, NCH ₃); 2,10-2,35м (2H, CH ₂); 3,30т (1H, NCH, J=8,0); 4,62с (2H, CH ₂ O); 4,95м (2H, CH ₂ =); 7,10м (5H, C ₆ H ₅)
П к	915,990,1640,1800,у015,у085(CH = CH ₂); 690,755,1600,у0у5,у065 (C ₆ H ₅); 1070,1150,1245,1275,17у5 (COOR)	1,18-1,32д (3H, CH ₃ CH-, J=7,0); 2,32с (6H, NCH ₃); 2,55-2,74м (1H, CH ₃ CH); 2,98-3,07д (1H, NCH, J=10,5); 4,65с (2H, CH ₂ O); 4,92-5,20м (2H, CH ₂ =); 5,59-5,88м (1H, CH=); 7,32 (5H, C ₆ H ₅)
П л	920,985,1640,1825,у015,у085(CH = CH ₂); 690,755,1600,у0у5,у065 (C ₆ H ₅); 1070,1145,1245,1275,17у5 (COOR)	2,03с (6H, NCH ₃); 2,10-2,40м (2H, CH ₂); 2,65т (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , J=7,2); 3,48м (1H, NCH); 4,10т (2H, CH ₂ O); 4,60-5,10м (2H, CH ₂ =); 5,45-6,04м (1H, CH=); 7,0м (5H, C ₆ H ₅)
П м	890,1650,1825,у080(CH = CH ₂); 690,750,1600,у0у5,у065(C ₆ H ₅); 1070,1150,1245,1270,1740(COOR)	1,64с (3H, CH ₃ C=, J ₁ =8,0, J ₂ =1,2); 2,10с (6H, NCH ₃); 2,70т (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , J=2); 3,50м (1H, NCH); 4,12т (2H, CH ₂ O); 4,62м (2H, CH ₂ =); 7,0м (5H, C ₆ H ₅)
П н	920,985,1645,1800,у015,у085(CH = CH ₂); 690,750,1600,у0у0,у065 (C ₆ H ₅); 1070,1145,1245,1275,17у5(COOR)	1,17-1,30д (3H, CH ₃ CH-, J=7,1); 2,33с (6H, NCH ₃); 2,54-2,73м (1H, CH ₃ CH); 2,71т (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , J=7,1); 2,98-3,08д (1H, NCH, J=10,4); 4,64м (2H, CH ₂ O); 4,92-5,19м (2H, CH ₂ =); 5,60-5,87м (1H, CH=); 7,30м (5H, C ₆ H ₅)
П о	920,970,16у0,у025,у090(CH = CH ₂); 690,7у0,770,1600,у0у5,у060 (C ₆ H ₅); 1070,1240, ,1725 (COOR)	1,64-1,71с (3H, CH ₃ C=); 2,36с (6H, NCH ₃); 2,65т (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , J=7,2); 4,10т (2H, CH ₂ O); 4,82 -5,41м (2H, CH ₂ =); 6,67-7,41м s(1H, CH=); 7,0м (5H, C ₆ H ₅)

Ранее нами было выявлено(что четвертичные аммониевые соли(содержа-
щие алкен(алкин)-2-ильную группу, в зависимости от химического строения
проявляют бактерицидное действие в отношении грамположительных и грамот-
рицательных микроорганизмов (6,7(С целью определения антимикробной
активности выборочно изучены аммониевые соли с бензил- и фенилэтилокси-

карбонилметильной группами. В результате проведенных исследований согласно общепринятой методике (8) установлено, что водные растворы указанных солей проявляют бактерицидное действие в отношении эталонных штаммов кишечной палочки (шт. 1257) и золотистого стафилококка (шт. 906) (табл. 4).

Наибольшей бактерицидной активностью обладает соединение (р) (3% водный раствор которого обеспечивает гибель изученных микроорганизмов в течение 5 мин).

Таблица 4

Антимикробная активность четвертичных аммониевых солей I к, н, р

Соединение	Концентрация (%)	Время гибели микроорганизмов, мин	
		кишечная палочка (шт.1257)	золотистый стафилококк (шт.906)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Ik} \end{array}$	3 2	15 >30	20 >30
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{In} \end{array}$	3 2	10 30	10 30
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Ip} \end{array}$	3 2	5 25	5 >30

Примечание: (не действует губительно на микроорганизмы в течение 30 мин).

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометрах "UR-20" и "Specord IR-75". Спектры ЯМР ^1H растворов исследованных соединений в CCl_4 записаны на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" (60 МГц) и "Varian Mercury-300" (300 МГц), соответственно, относительно внутреннего стандарта ТМС. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16°C/мин), 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газаносителя (гелий) 60 мл/мин.

Общее описание перегруппировки солей Ia-ж под действием фенолятов натрия. К раствору 0,02 моля фенола (п-метилфенола) в 15-20 мл абсолютного бензола (ДМСО, ДМФА) при нагревании постепенно прибавляли 0,02 моля натрия, после чего полученную суспензию соответствующего фенолята натрия охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0,015 моля испытуемой соли. Реакционную смесь периодически перемешивали при 60-70°C. После охлаж-

дения до комнатной температуры добавляли воду и диэтиловый эфир. Эфирный слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили над сульфатом магния и после удаления эфира перегонкой остатка выделяли соединения IIa-ж (табл. 2).

Перегруппировка солей Ia,ж под действием (ZCO_2 в ацетоне. Смесь 0,015 моля соли и трехкратного мольного количества карбоната калия в 10-15 мл абсолютного ацетона кипятили 15-16 ч. После удаления ацетона к остатку добавляли воду и диэтиловый эфир. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущей.

Общее описание перегруппировки солей Iз-п. К 0,02 моля испытуемой соли добавляли суспензию 0,03 моля бензилата (2-фенилэтилата) натрия, полученного при нагревании до 100°C в 15-20 мл абсолютного толуола, 0,05 моля соответствующего спирта и 0,03 моля металлического натрия. Реакционную смесь растирали и перемешивали до окончания экзотермической реакции, затем нагревали при $65-70^\circ\text{C}$ 20 мин. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущей. Перегонкой выделяли соединения II з-о (табл. 2).

Фенилэтиловый эфир 3-метил-2-оксопентен-3-овой кислоты III. К 3,7 г (0,015 моля) фенилэтилового эфира 2-диметиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты в 15 мл эфира при интенсивном перемешивании прикапывали эквимольное количество 1,5 н раствора соляной кислоты. Реакционную смесь перемешивали еще 0,5 ч при комнатной температуре. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущей. После удаления эфира остаток перегоняли. Получено 1,2 г (36%) соединения III, т. кип. $123-125^\circ\text{C}/5 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4447. Найдено, %: C 72,12; H 6,55; $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72,41; H 6,89. ИК спектр, ν , см^{-1} : 690, 730, 1600, 3035, 3065 (C_6H_5); 820, 1640, ($\text{CH}=\text{C}$); 1130, 1240, 1745 (COOR); 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,45м (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 1,57д (3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, $J=7,2 \text{ Гц}$); 6,48к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$); 2,67т (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $J=7,2 \text{ Гц}$); 4,15т (2H, CH_2O); 4,06т (2H, CH_2O , $J=7,2 \text{ Гц}$); 7,02м (5H, C_6H_5).

В,γ-22УФЕ3У0 ЕЧ АГНЛ-, АЕН2НЛ- ЧУУ

ՖԵՆԻԼԷԹԻԼՕԲՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՍԵԹԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵԼՍԻ ՎԵՐԱՆՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱՆԱՆՅԱՆ, Շ. Ֆ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ

β,γ-2հագեցած խմբերի հետ մեկտեղ արիլ-, բենզիլ- կամ ֆենիլէթիլօբսիկարբոնիլմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի ֆենոլատների կամ ակոնիոլատների ազդեցությամբ ենթարկվում են 3,2-սիզմատրոպ վերախմբավորման առաջացնելով α-դիալկիլամինա-5-պենտենաթթվի եթերներ: Համանման կերպով նույն պայմաններում ռեակցում է նաև դիմեթիլֆուրֆուրիլֆենիլօբսիկարբոնիլմեթիլամոնիումի քլորիդը, առաջացնելով բացառապես Սոմլեյի վերախմբավորման արգասիք՝ N,N-դիմեթիլ-β-(α-մեթիլֆուրիլ(գլիցինի ֆենիլ եթեր: Մինթեզված մի քանի աղերի հալմանըէային ակտիվության ուսումնասիրումը ցույց է տվել, որ նրանց 3% ջրային լուծույթները ցուցաբերում են մանրէասպան ազդեցություն ադիքային ցուպիկի (շտ. 1257) և ոսկեգույն ստաֆիլակոկի (շտ. 906) էտալոնային շտամների նկատմամբ:

STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING β,γ -UNSATURATED AND ARYL-, BENZYL- OR PHENYLETHYLOXYCARBONYLMETHYL GROUPS

S. A. HOVAKIMYAN, A.V. BABAKHANYAN,
Sh. F. HAKOBYAN and S. T. KOCHARYAN

Ammonium salts containing side by side with β,γ -unsaturated aryl-, benzyl- or phenylethyloxy carbonylmethyl groups under the action of sodium phenolates or alcoholates are subjected to 3,2-sigmatropic rearrangement to afford α -dialkylaminopent-5-enoic esters. Similarly reacts under the same conditions dimethylfurfurylphenyloxy carbonylmethyl ammonium chloride to afford exceptionally the Sommelet rearrangement product — N,N-dimethyl- β -(α -methylfuryl)glycin phenyl ether. Stevens rearrangement of ammonium salts containing phenylethyloxy carbonylmethyl, and as a migrating group butyn-2-yl or 3-chlorobuten-2-yl group leads the same product – 2-dimethylamino-3-methyl-2,4-pentadienoic phenylethyl ester, which when treated with a diluted hydrochloric acid results in 3-methyl-2-oxo-3-pentenoic phenylethyl ester. The research showed that the nature of the basic agent and the solvent does not essentially affect the procedure and yields of Stevens rearrangement products. Study of antimicrobial activity of some synthesized salts showed that their 3% aqueous solutions exhibit a bactericidal effect on standard strains *Escherichia coli* (str. 1257) and *Staphylococcus aureus* (str. 906) depending on their chemical structure.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Разина Т.Л., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №12, с. 977.
- [2] Бабалян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджян С.М. // Арм. хим. ж., 1976, т.29, №5, с. 403.
- [3] Бабалян Л.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т. // Хим. ж. Армении, 2002, т.54, №3, с. 129.
- [4] Оганджян С.М., Кочарян С.Т., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №12, с. 909.
- [5] Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1976, т.29, №5, с. 409.
- [6] Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Бабалян Ж.Р., Кочарян С.Т. // Управление. Химия, хим. технологии и инж. экология, 2001, с. 33.
- [7] Бабаханян А.В., Овакимян С.А., Бабалян Ж.Р., Кочарян С.Т. // Биол. ж. Армении, 2002, т. 54, №3-4, с. 284.
- [8] Лярский П.П., Соколова Н.Ф. // Проблемы дезинфекции и стерилизации: Сб. науч. тр. ВНИИ дезинфекции и стерилизации. М., 1971, вып. 21, т.2, с. 186.