

**СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ТРЕТ-БУТИЛКАРБОНИЛМЕТИЛЬНУЮ И 3-ФЕНИЛ-
2-ПРОПИНИЛЬНУЮ ГРУППЫ. 1,5-ГИДРИДНЫЙ СДВИГ В
ПРОДУКТАХ 3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ**

В. С. ОВСЕПЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 XI 2003

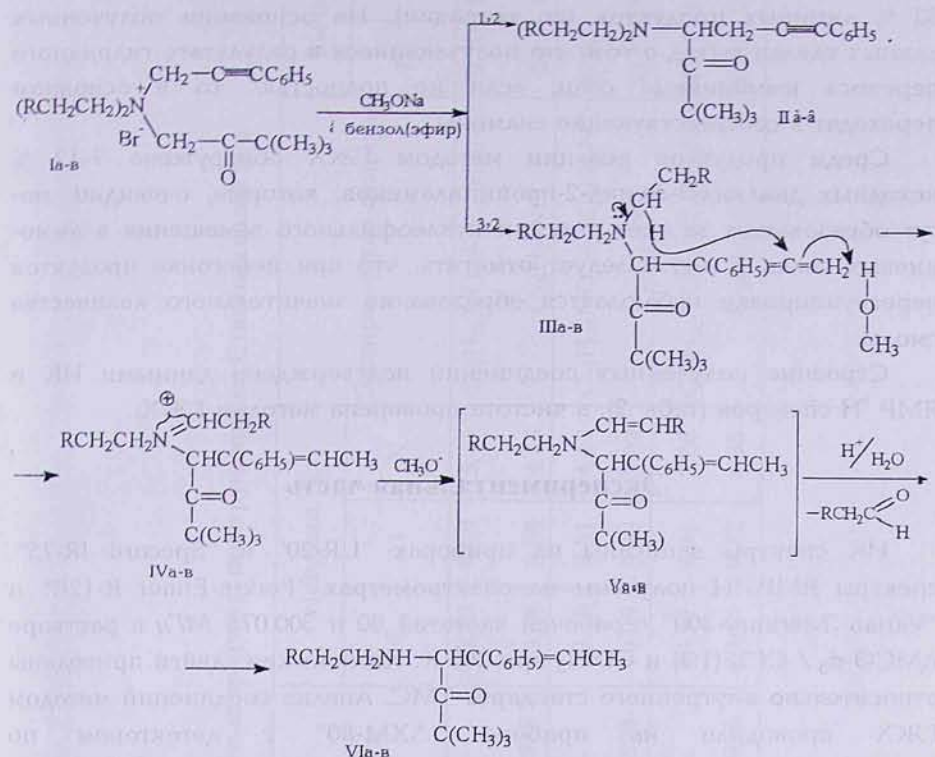
Аммониевые соли, содержащие у азота две этильные, пропильные или бутильные группы наряду с 3-фенил-2-пропинильной и трет-бутилкарбонилметильной группами, под действием метилата натрия вступают в 1,2- и 3,2-перегруппировки Стивенса. Показано, что часть продукта 3,2-перегруппировки подвергается гидридному переносу с образованием гидрированного продукта перегруппировки, а оставшая часть сохраняет свое алленовое строение, т.е. аллен-диеновая прототропная изомеризация в условиях реакции не происходит, что объясняется стерическим влиянием трет-бутильного фрагмента в трет-бутилкарбонилметильной перегруппировке.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами было показано, что диметил-трет-бутилкарбонилметил-3-фенил-2-пропинаммоний бромид под действием метилата натрия в апротонных растворителях (эфир, бензол) подвергается исключительно 3,2-перегруппировке с образованием продукта перегруппировки алленового строения без гидридного переноса [1]. Известно, что когда 4-пентен-2-инильная или 3-фенил-2-пропинильная группа в аммониевых солях сочетается с алкоксикарбонилметильной группой и у азота вместо метильных содержатся этильные и другие высшие алкильные группы, то в продуктах 3,2-перегруппировки Стивенса алленового строения имеет место внутримолекулярное 1,5-гидридное смещение с образованием соответствующих гидрированных продуктов [2,3].

Настоящее сообщение посвящено продолжению изучения гидридного переноса в продуктах перегруппировки Стивенса аммониевых солей (I а-в), содержащих у азота этильные, пропильные или бутильные группы, а в качестве принимающей трет-бутилкарбонилметильную

группу. С этой целью взаимодействием соответствующих диалкил-3-фенил-2-пропинаминов с трет-бутилкарбонилметилбромидом синтезированы аммониевые соли (Ia-в) и подвергнуты действию основного агента.



I-VI, R = H (a); R = CH₃ (б); R = CH₂CH₃ (в).

В качестве основного агента для осуществления перегруппировки Стивенса солей (I а-в) был использован метилат натрия в апротонном растворителе. В результате перегруппировки получают основные продукты реакции (II а-в, III а-в). Так, в случае солей (I а-в) наряду с продуктами 3,2-перегруппировки (III а-в) получают и продукты 1,2-перегруппировки (II а-в) Стивенса, чего не наблюдается при перегруппировке диметильного аналога изученных солей [1]. Согласно спектральным данным, часть продуктов 3,2-перегруппировки (III а-в) подвергается 1,5-гидридному смещению с образованием иммониевых солей (IV а-в), которые под действием метилата натрия и соляной кислоты последовательно через промежуточные аминокетоны енаминного строения переходят в конечные аминокетоны (VI а-в), а другая часть остается в реакционной смеси без изменения.

Следует отметить, что при добавлении к реакционной смеси соляной кислоты из промежуточных енаминов (Va-в) с низкими

выходами (13-16%) получают также алифатические альдегиды, выделенные нами в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. О достоверности образования в ходе реакции из иммониевых солей промежуточных енаминов (V а-в) свидетельствует наличие в реакционной смеси около 82 % аминных продуктов (по титрации). На основании полученных данных сделан вывод о том, что получающиеся в результате гидридного переноса иммониевые соли, если не полностью, то в основном переходят в соответствующие енамины.

Среди продуктов реакции методом ГЖХ обнаружено 7-12 % исходных диалкил-3-фенил-2-пропинаминов, которые, очевидно, могут образоваться за счет реакции нуклеофильного замещения в аммониевых солях (I а-в). Следует отметить, что при перегонке продуктов перегруппировки наблюдается образование значительного количества смолы.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектров (табл. 2), а чистота проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ^1H получены на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" и "Varian 'Mercury-300'" с рабочей частотой 60 и 300,075 МГц в растворе DMCO-d_6 / CCl_4 (1:3) и CDCl_3 при 303 К. Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта ТМС. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80" с детектором по теплопроводности, температура колонки 30-220°C (16°C/мин), 2000×3 мм, 10% Apieson L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общая методика перегруппировки. а. К суспензии 0,025 моля солей (I а-в) в 20 мл абсолютного эфира (бензола) добавляли алкоголь натрия, полученный из 0,05 г-ат натрия. Реакционную смесь хорошо растирали и перемешивали. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили еще 20 мин (в случае бензола температуру поддерживали около 40-45°C в течение 15 мин), затем добавляли эфир и воду. Органический слой разделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили сульфатом магния и удаляли растворитель. Из эфирного экстракта выделяли альдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Перегонкой в вакууме выделяли аминок эфиры (II а-в). Результаты приведены в табл. 1,2. В эфирных экстрактах методом ГЖХ определяли количество исходных диалкил(3-фенил-2-пропил)аминов (7-12%).

Таблица 1

Гидрированные и негидрированные продукты перегруппировки Стивенса солей Ia-в

Исход- ная соль	Продукт перегруппи- ровки	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$^{20}_D$	Найдено, %			Эмпирическая формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
Ia	IIIa	28	145-155/2	-	79,19	8,89	5,47	$C_{17}H_{26}NO + C_{19}H_{27}NO$	79,70	9,38	5,00
	VIa	16									
	IIa	15	160-161/2	1,4935	79,44	9,86	4,45	$C_{19}H_{27}NO$	80	9,47	4,91
Iб	IIIб	17	150-161/2	-	79,43	9,51	4,12	$C_{21}H_{31}NO + C_{18}H_{27}NO$	80,03	9,90	4,69
	VIб	10									
	IIб	12	171-172/2	1,4924	79,99	9,43	5,02	$C_{21}H_{31}NO$	80,51	9,90	4,47
Iв	IIIв	15	167-180/1,5	-	79,97	9,91	3,88	$C_{23}H_{35}NO + C_{19}H_{29}NO$	80,47	10,22	4,35
	VIв	8									
	IIв	14	200-203/1,5	1,4926	80,46	9,77	4,55	$C_{23}H_{35}NO$	80,93	10,26	4,10

ИК спектры и спектры ЯМР ^1H соединений Па-в, Ша-в, VIа-в

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц)
IIa	690, 730, 770, 1605, 3030, 3065, 3080 (C_6H_5), 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,91 т (6H, CH_3CH_2 , J 7), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,33 к (4H, CH_2CH_3), 2,78 А (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, J 8), 4,12 т (1H, NCH, J 8), 7,23 м (5H, C_6H_5)
IIIa	690, 730, 770, 1600, 3035, 3065, 3085 (C_6H_5), 1930 ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,90 т (6H, CH_3CH_2 , J 7), 1,05 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,32 к (4H, CH_2CH_3), 2,84 с (1H, NCH), 5,10 с (2H, $=\text{C}=\text{CH}_2$), 7,22 м (5H, C_6H_5)
VIa	690, 730, 770, 1605, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 790, 830, 1635 ($\text{CH}=\text{C}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 3330 (NH)	0,93 т (3H, CH_3CH_2 , J 7), 1,05 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,52 с (1H, NH), 1,73 А (3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$), 2,32 к (2H, CH_3CH_2), 4,10 т (1H, NCH), 7,21 м (5H, C_6H_5)
IIб	690, 730, 770, 1600, 3030, 3065, 3080 (C_6H_5), 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,80 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,1), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,25 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,30 т (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,77 А (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, J 8), 4,10 т (1H, NCH, J 8), 7,21 м (5H, C_6H_5)
IIIб	690, 730, 770, 1600, 3035, 3065, 3085 (C_6H_5), 1930 ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$)	0,82 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,1), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,25 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,31 т (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,86 с (1H, NCH), 5,11 с (2H, $=\text{C}=\text{CH}_2$), 7,23 м (5H, C_6H_5)
VIб	690, 730, 770, 1610, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 790, 830, 1635 ($\text{HC}=\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$), 3330 (NH)	0,82 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,1), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,24 м (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,53 с (1H, NH), 1,74 А (3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, J 8), 2,30 т (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,20 с (1H, NCH), 5,67 к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, J 8), 7,23 м (5H, C_6H_5)
IIв	690, 730, 770, 1660, 3030, 3065, 3080 (C_6H_5), 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,71 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,2), 1,05 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,22 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,28 т (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,3), 2,78 А (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, J 7,8), 4,11 с (1H, NCH), 7,21 м (5H, C_6H_5)
IIIв	690, 730, 770, 1600, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 1930 ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$)	0,72 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,2), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,22 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,29 т (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,2), 4,85 с (1H, NCH), 5,10 с (2H, $=\text{C}=\text{CH}_2$), 7,22 м (5H, C_6H_5)
VIв	690, 730, 770, 1610, 3030, 3065 (C_6H_5), 790, 830, 1635 ($\text{HC}=\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$), 3330 (NH)	0,71 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,1), 1,04 с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,22 м (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,54 с (1H, NH) и 1,73 А (3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, J 8), 2,30 т (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7,2), 4,21 с (1H, NCH), 5,66 к (1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$, J 8), 7,21 м (5H, C_6H_5)

б. К суспензии 0,025 моля солей (I а-б) в 20 мл абсолютного эфира (бензола) добавляли алкоголь натрия, полученный из 0,05 г-ат натрия. После окончания экзотермической реакции смесь выдерживали 15-20 мин при 30-33°C в эфире или 15 мин при 40-45°C в бензоле. Затем эфир декантировали, а твердый осадок хорошо промывали абсолютным эфиром два раза. В объединенных эфирных вытяжках титрованием определяли общее количество аминных продуктов (75-82%). Затем отгоняли эфир, остаток подкисляли 1,5 н соляной кислотой. Дальнейшую обработку проводили аналогично методике а. Из эфирного отгона выделяли ацетальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона (13%) осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина. В случае других альдегидов после отгонки эфира перегонную колбу нагревали при 55-60°C и под слабым вакуумом водоструйного насоса отгоняли пропионовый и масляный альдегиды, идентифицированные также в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (11-16 %) осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина.

**ՏՐԵՏ-ԲՈՒՏԻԼԿԱՐԲՈՆԻԼՍԵԹԻԼ ԵՎ 3-ՖԵՆԻԼ-2-ՊՐՈՊԻՆԻԼ ԽՄԵՐ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ
ՎԵՐԱՍԽԱՐԱՎՈՐՈՒՄԸ: 1,5-ՀԻԴՐԻԴՅԱՅԻՆ ՏԵՂԱՇԱՐԺԸ 3,2-
ՎԵՐԱՍԽԱՐԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐՈՒՄ**

Վ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ազոտի ատոմի մոտ էթիլ, պրոպիլ կամ բուտիլ խմբերի հետ մեկտեղ 3-ֆենիլ-2-պրոպինիլ- և տրետ-բուտիլկարբոնիլմեթիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը, նատրիումի մեթիլատի ազդեցությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի 1,2- և 3,2-վերախմբավորումների: Ցույց է տրված, որ 3,2-վերախմբավորման արգասիքի մի մասը ենթարկվում է հիդրիդային տեղաշարժի, առաջացնելով վերախմբավորման հիդրված արգասիք, իսկ մյուս մասը պահպանում է իր ալենային կառուցվածքը, այսինքն ռեակցիայի պայմաններում ալեն-դիենային պրոտոտրոպ իզոմերացում տեղի չի ունենում, ինչը բացատրվում է տրետ-բուտիլկարբոնիլմեթիլ խմբավորման մեջ տրետ-բուտիլ խմբի տարածական ազդեցությամբ:

**STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
TRET-BUTYLCARBONYLMETHYL AND 3-PHENYL-2-PROPYNYL
GROUPS. 1,5-HYDRIDE SHIFT IN THE PRODUCTS OF 3,2-
REARRANGEMENT**

V. S. HOVSEPYAN

Aimed at studying a hydride shift in products of Stevens rearrangement of ammonium salts containing ethyl, propyl or butyl groups at nitrogen and as an accepting group - tret-butylcarbonylmethyl group, ammonium salts were synthesized by the interaction of the corresponding dialkyl-3-phenyl-2-propynylamines with tret-butylcarbonylmethylbromide, that later on were subjected to the action of a basic agent. As a basic agent for realization of the Stevens rearrangement sodium methylate in

aprotic solvent was used. As a result of the studied salts rearrangement together with products of 1,2- rearrangement, products of 3,2- Stevens rearrangement were also obtained. According to spectral data a part of 3,2-rearrangement products is subjected to 1,5-hydride shift with formation of ammonium salts, which under the action of sodium methylate and hydrochloric acid stepwise via intermediate aminoketones of enamine structure, i. e. allene-dien prototropic isomerization under the reaction conditions does not take place, which can be explained by steric influence of tert-butyl fragment in tert-butylcarbonylmethyl grouping.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Чуркина Н.П., Осян А.М. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 54, №3, с. 134.
- [2] Кочарян С.Т., Разица Т.Л., Гюльназарян А.Х., Бабаян А.Т. // ЖОХ, 2001, т. 71, №2, с. 294.
- [3] Бабаханян А.В., Овсепян В.С., Кочарян С.Т., Паносян Г.А. // ЖОрХ, 2003, т. 39, вып. 6, с. 865.