

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանրեւ 57, №4, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.333+547.38

**ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА И СОММЛЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ В КАЧЕСТВЕ МИГРИРУЮЩЕЙ АРИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ, ПОД
ДЕЙСТВИЕМ КАРБОНАТА КАЛИЯ В АЦЕТОНЕ**

Լ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, ԴՋ. Վ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Տ. Դ. ԿՈՇԱՐՅԱՆ

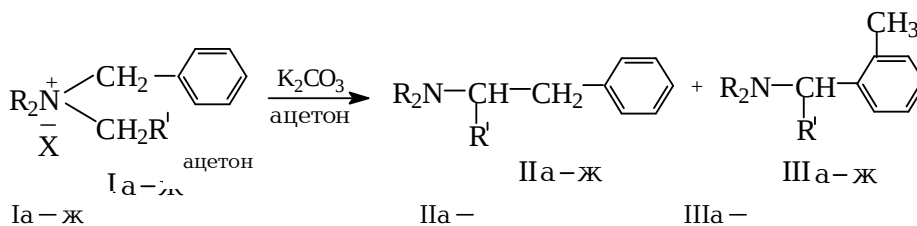
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 2003

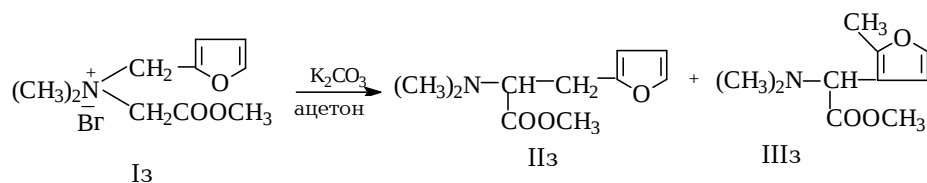
Аммониевые соли, сочетающие арилметильную группу с алкоксикарбонилметильной, цианометильной, ацетонильной или фенацильной, под действием карбоната калия в ацетоне подвергаются перегруппировкам Стивенса и Соммле с образованием α-диалкиламиноэфиров, -нитрилов и -кетонов с хорошими выходами. Показано, что в этих условиях увеличивается относительное количество продукта перегруппировки Стивенса, что свидетельствует в пользу радикального характера реакции.

Табл.1, библи. ссылок 9.

Нами недавно было обнаружено, что аммониевые соли, содержащие наряду с алкен-2-ильными группами алкоксикарбонилметильную, цианометильную или фенацильную группы, под действием карбоната калия в ацетоне гладко подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием α-диалкиламиноэфиров, -кетонов и -нитрилов с хорошими выходами [1]. В продолжение этих исследований мы изучили перегруппировки Стивенса и Соммле аммониевых солей Ia-з, содержащих бензильную или фурфурильную группу, под действием карбоната калия в ацетоне.



I, II, III, R = CH₃, R' = COOCH₃, X = Br (a); R = CH₃, R' = COOC₂H₅, X = Br (б); R = C₂H₅, R' = COOCH₃, X = Br (в); R = C₂H₅, R' = COOC₄H₉, X = Cl (г); R = CH₃, R' = C(N), X = Cl (д); R = CH₃, R' = COCH₃, X = Br (е); R = CH₃, R' = COC₆H₅, X = Br (ж);



Результаты приведены в таблице, из которой видно, что почти во всех случаях соли с бензильной группой преимущественно или исключительно претерпевают 1,2-перегруппировку, что, естественно, обусловлено трудностью деароматизации бензольного кольца. Обратная картина наблюдается лишь в случае соли с цианометильной группой, приведшей к образованию продуктов перегруппировки Стивенса и Соммле в соотношении ~1:3,5. Как и следовало ожидать, при переходе к аммониевой соли с фурфурильной группой (Iз) имеет место почти исключительное образование продукта перегруппировки Соммле наряду с небольшим количеством продукта перегруппировки Стивенса. При сопоставлении приведенных табличных данных с ранее полученными видно, что при применении системы поташ-ацетон, по сравнению с ранее использованными, из конкурирующих перегруппировок Стивенса и Соммле сильно увеличивается доля продукта перегруппировки Стивенса. Так, например, при перегруппировке соли Ia под действием эфирной суспензии метилата натрия получается смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле в процентном соотношении 52 : 48 [2], в то время как под действием карбоната калия в ацетоне это соотношение составляет 86 : 14.

Согласно литературным данным, карбонилстабилизированные илиды частично, а иногда и полностью подвергаются перегруппировке Стивенса по радикально-парному механизму [3-5]. По-видимому, с этим и связано образование дибензила, получающегося за счет рекомбинации бензильных радикалов [3-5]. Нами было установлено, что в случае аммониевых солей, сочетающих бензильную и карбметоксиметильную, ацетонильную или 2-оксоциклогексильную группы, наряду с продуктами перегруппировки получается 3-6% дибензила [2,6,7]. Исследования показали, что в случае первых двух из указанных солей под действием карбоната калия в ацетоне выход дибензила увеличивается до 13-14%.

Таким образом, выявлено, что система поташ-ацетон удобна как для осуществления перегруппировки Стивенса аммониевых солей с алкен-2-ильными группами [1], так и для перегруппировок Стивенса и Соммле аммониевых солей, содержащих бензильную или фурфурильную группу.

Условия проведения и результаты перегруппировок солей Ia-з

Исходная соль	Продолжительность нагревания, ч	Продукты перегруппировки	Процентное соотношение продуктов перегруппировок II : III	Общий выход, %	Т.кип., °С (<i>мм рт.ст.</i>) [Т.пл., °С]	n_D^{20}	Литература
Ia	10	II а; IIIа	86 : 14	42	115-118(7)	1,4856	[1]
	15			56			
Iб	15	II б; IIIб	90 : 10	47	112-115(2)	1,4982	[1]
Iв	10	II в; III в	98 : 2	54	121-123(3)	1,4970	[1]
	15			80			
Iг	15	II г; III г	100 : 0	68	143-147(4)	1,4884	[1]
Iд	10	II д; III д	23 : 77	45	114-118(8)	1,5234	[9]
	15			63			
Iе	15	II е; IIIе	100 : 0	66	104-106(4)	1,5113	[6]
Iж	15	II ж; IIIж	100 : 0	74	[65]	–	[8]
Iз	15	II з; III з	3 : 97	75	82-84(5)	1,4723	[1]

Строение соединения IIж [8] установлено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, а чистота всех полученных соединений проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометрах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ^1H – на "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц и "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц относительно внутреннего стандарта (ГМДС) в CCl_4 .

Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-210 °С (16 °С/мин), длина колонки 2000(3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общее описание перегруппировки солей Ia-з под действием карбоната калия. К 0,02 моля аммониевой соли в 10 мл ацетона добавляли 8,3 г (0,06 моля) карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали, после чего кипятили в течение указанного в таблице промежутка времени. По окончании нагревания удаляли в вакууме водоструйного насоса основную часть ацетона, затем добавляли эфир и воду. Отделяли эфирный слой, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и перегоняли (табл.).

Для соединения IIж приводятся спектральные данные, т.к. эти данные в литературе отсутствуют [8]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 700, 770, 1510, 1605, 1780, 1950, 3030, 3065 (C_6H_5), 1685 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 2,36 с (6H, NCH_3); 2,86 д.д (1H, CH_2 , $J_1=13,2$; $J_2=4,0$); 3,18 д.д (1H, CH_2 , $J_1=13,2$; $J_2=9,5$); 4,30 д.д (1H, CH , $J_1=9,5$; $J_2=4,0$); 7,07 м (1H, *пара*-CH в

$C_6H_5CH_2$); 7,16 м (4H, *орто*- и *мета*-CH в $C_6H_5CH_2$); 7,37 м (2H, *мета*-CH в C_6H_5CO , J=7,7); 7,48 м (1H, *пара*-CH в C_6H_5CO , J=7,5) (7,87 д (2H, *орто*-CH в C_6H_5CO , J=7,9).

ՈՐՈՂԵՍ ՄԻԳՐՎՈՂ ԱՐԻԼՄԵԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ԵՎ ՍՈՄՄԼԵԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԱՑԵՏՈՆՈՒՄ

Լ. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԿՈՇԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է արիլմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի և Սոմմլեի վերախմբավորումները կալիումի կարբոնատի ազդեցությամբ ացետոնում: Ցույց է տրվել, որ ամոնիումային աղերը, որոնք պարունակում են արիլմեթիլ խմբի հետ զուգակցված ալկօքսիկարբոնիլմեթիլ, ցիանոմեթիլ, ացետոնիլ կամ ֆենացիլ խմբեր, ացետոնում կալիումի կարբոնատի ազդեցությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի և Սոմմլեի վերախմբավորումների, առաջացնելով լավագույն ելքերով α -դիալկիլամինոէթերներ, -նիտրիլներ և -կետոններ: Հաստատված է, որ նշված պայմաններում աճում է Ստիվենսի վերախմբավորման արգասիքի հարաբերական քանակությունը:

STEVENS AND SOMMELET REARRANGEMENTS OF AMMONIUM SALTS CONTAINING ARILMETHYL GROUP AS A MIGRATING GROUP UNDER THE ACTION OF POTASSIUM CARBONATE IN THE ACETONE

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

The Stevens and Sommelet rearrangements of ammonium salts with arylmethyl group under the action of potassium carbonate are investigated. It is shown that ammonium salts with arylmethyl group combined with alkoxycarbonylmethyl, cyanomethyl, acetonyl or phenacyl groups under the action of potassium carbonate in acetone undergo Stevens and Sommelet rearrangements in the formation of α -dialkylaminoethers, -nitriles and -ketones with excellent yields. It is established that in these conditions the relative quantities of Stevens rearrangement products are a more than ones of Sommelet rearrangement.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян Л.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т.* // Арм.хим.ж., 2000, т.54, №3, с. 129.
- [2] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджян С.М.* // Арм.хим.ж., 1976, т.29, №5, с. 401.
- [3] *Ollis W.D., Rey M., Sutherland I.O.* // J.Chem.Soc., Perkin Trans, I, 1983, p. 1009.
- [4] *Schillkopf U., Ludwig U., Osterman G., Patsch M.* // Tetrahedron Letter, 1969, №39, p. 3415.
- [5] *Dolling U.H., Closs G.L., Cohen A.H., Ollis W.D.* // J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1975, №14, p. 545.
- [6] *Восканян В.С., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №4, с. 327.
- [7] *Кочарян С.Т., Карапетян В.Е., Паносян Г.А., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1983, т.19, вып.2, с. 332.
- [8] *Stevens T.S.* // J.Chem.Soc., 1930, p. 2107.
- [9] *Кочарян С.Т., Оганджян С.М., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 9, с. 1861.