

**СИНТЕЗ α,α -ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ СТИВЕНСА**

А. М. ОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

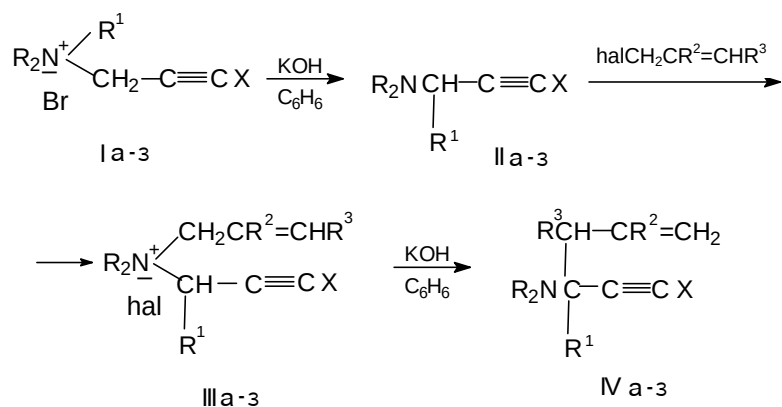
Поступило 15 IX 2005

Показано, что продукты стивенсовской перегруппировки аммониевых солей, содержащих наряду с ениновой или пропаргильного типа группой группу аллильного типа, при взаимодействии с аллилгалогенидами образуют четвертичные соли аммония, которые под действием порошка едкого кали в кипящем бензоле подвергаются 3,2-перегруппировке, образуя с хорошими выходами непредельные третичные амины с разветвленной структурой.

Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

Известно, что аммониевые соли, содержащие наряду с 2-пропинильной или ениновой группой 2-алкенильную группу, под действием бензольной суспензии порошка едкого кали [1] или едкого кали с добавлением нескольких капель метанола [2] образуют продукты 3,2-перегруппировки Стивенса, где в качестве мигрирующей выступает 2-алкенильная группа.

В продолжение исследований по стивенсовской перегруппировке аммониевых солей в настоящем сообщении нами осуществлена перегруппировка аммониевых солей с α -алкен-2-ильной группой, полученных в свою очередь стивенсовской перегруппировкой соответствующих аммониевых солей.



I, II а-г, с, ,з: R=CH₃; I,II д: R₂ =(CH₂)₅; I, II ж: R₂ =(C₃H₇)₂; I,II а-ж: R¹=CH₂CH=CH₂; I, II з: R¹= CH₂C₆H₅; I, II а,б: X=H; I, II в-с: X=C₆H₅; I, II , -з: X=CH=CH₂; III, IV а,в,д-з: R²= H; III, IV б,г: R²= CH₃; III, IV а-д, , -з: R³=H; III, IV с : R³= C₆H₅; III, IV а,б: X=H; III, IV в,г,д,с: X=C₆H₅; III,IV , -з: X= CH=CH₂; III б,г: hal=Cl; III а,в,д, с, ,з: hal=Br.

Следует отметить, что α,α-дизамещенные третичные ацетиленовые амины, полученные из аммониевых солей IIIа-з, могут служить ценными добавками для ракетного топлива [3]. Приведенные реакции позволяют получить третичные ацетиленовые амины как с двумя одинаковыми аллильными группами в α-положении, так и с разными (табл.1).

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений IV а-з, VI, VIIа,б

Аммониевая соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °C/мм рт ст	n _D ²⁰
III а	IV а	68,1(90,0) ^x	135-138/12	1,5035
III б	IV б	73,2(84,5)	60-61/6	1,4855
III в	IV в	62,5(83,6)	132-134/4	1,5480
III г	IV г	69,8(91,2)	134-136/5	1,5718
III д	IV д	– (87,5)	xx	–
III е	IV е	– (92,0)	xx	–
III е, ,	IV е, ,	57,7(86,6)	83-84/4	1,5081
III ж	IV ж	16,7(55,8)	102-104/3	1,4956
III з	IV з	51,8(78,0)	130,5-131/3	1,5550
V	VI	64,2(70,1)	79-82/3	1,5340
VIIа	VIIIа	– (93,1)	xx	–
VIIб	VIIIб	– (81,0)	xx	–

^x В скобках приведены выходы до перегонки.

^{xx} Вязкая масса.

Продолжение таблицы 1

Аммониевая соль	Продукт перегруппировки	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
		С	Н	N		С	Н	N
III а	IV а	80,69	10,18	8,40	C ₁₁ H ₁₇ N	80,98	10,42	8,58
III б	IV б	81,09	10,65	7,80	C ₁₂ H ₁₈ N	83,35	10,73	7,90
III в	IV в	85,01	8,49	5,58	C ₁₇ H ₂₂ N	85,35	8,78	5,85
III г	IV г	85,31	9,21	5,10	C ₁₈ H ₂₃ N	85,37	9,09	5,53
III д	IV д	85,95	8,70	5,00	C ₂₀ H ₂₅ N	86,02	8,96	5,01
III е	IV е	87,18	7,65	4,31	C ₂₃ H ₂₅ N	87,62	7,93	4,44
III е ₂	IV е ₂	82,30	9,82	7,83	C ₁₃ H ₁₉ N	82,54	10,05	7,41
III ж	IV ж	83,14	10,99	5,65	C ₁₇ H ₂₇ N	83,26	11,02	5,71
III з	IV з	85,39	8,80	5,65	C ₁₇ H ₂₁ N	85,35	8,78	5,85
V	VI	78,50	10,82	10,00	C ₉ H ₁₅ N	78,83	10,94	10,21
VIIa	VIIIa	83,02	8,57	8,11	C ₁₂ H ₁₅ N	83,23	8,67	8,09
VIIб	VIIIб	85,89	7,42	6,01	C ₁₆ H ₁₇ N	86,09	7,63	6,27

В ходе исследований с проведением реакций под действием едкого кали в кипящем бензоле нами улучшены выходы продуктов стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I а, г, д, , з (табл.2) [1,4,5].

Таблица 2

Выходы продуктов стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I а, г, д, , з

Аммониевая соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	Литература
Ia	IIa	73,3 (43,0) [*]	[1]
Iг	IIг	84,2 (80,0)	[4]
Iд	IIд	95,4 (60,0)	[4]
I ₂	II ₂	67,2 (61,0)	[5]
Iз	IIз	71,9 (43,0)	[5]

^{*} Выходы продуктов перегруппировки, полученные ранее.

Установлено, что соли III а- , з при взаимодействии с основными агентами, наряду с продуктами перегруппировки, образуют продукты α-отщепления с выходами 10,0-13,0% (по данным ГЖХ). Соответствующие неаминные продукты не выделены.

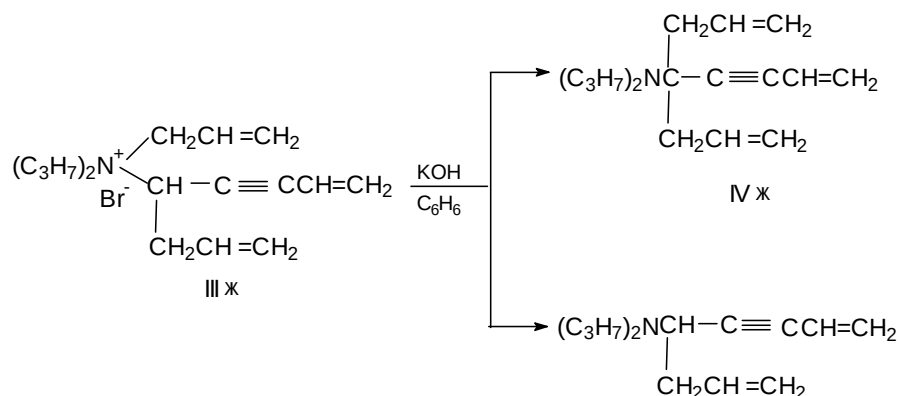
В случае соли IIIж, наряду с продуктом перегруппировки соли IIIж, получен также продукт нуклеофильного замещения – дипропил-(α-аллил-4-пентен-2-инил)амин (32,2%).

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений IV а-з, VI, VIIа,б

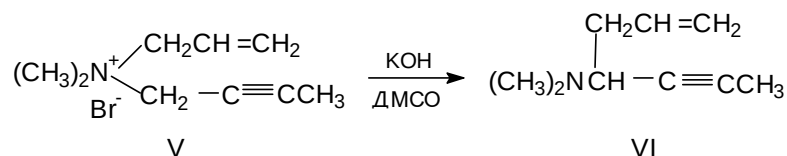
Соединение	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)
IVа	920, 990, 1640, 3025, 3090 (CH=CH ₂), 2135, 3300 (C≡CH)	1,93-1,97м (1H, C≡CH), 2,14с (6H, NCH ₃), 2,32 м (4H, CH ₂), 5,28 д.т (4H, =CH ₂ , J ₁ 10,3, J ₂ 1,5), 5,87 д.д.к (2H, CH=, J ₁ 17,2, J ₂ 10,4, J ₃ 5,4)
IVб	890, 920, 990, 1640, 1645, 3015, 3085 (C=CH ₂ , CH=CH ₂), 2135, 3300 (C≡CH)	1,75 с (3H, CH ₃ C=), 1,94-1,98м (1H, C≡CH), 2,22 с (6H, NCH ₃), 4,60-5,00 м (4H, C=CH ₂ , =CH ₂), 5,50-6,20 м (=1H, CH)
IVв	918, 990, 1640, 3015, 3095 (CH=CH ₂), 720, 765, 1500, 1600, 3020, 3065 (C ₆ H ₅), 2235 (-C≡C-)	2,27 с (3H, NCH ₃), 2,32 с (3H, NCH ₃), 2,37-2,54 м (4H, CH ₂), 5,03-5,16 м (4H, =CH ₂), 5,91 м (2H, =CH), 7,26-7,40 м (5H, C ₆ H ₅)
IVг	890, 920, 990, 1640, 1645, 3015, 3085 (C=CH ₂ , CH=CH ₂), 715, 770, 1500, 3015, 3065 (C ₆ H ₅), 2235(-C≡C-)	1,72 м [3H, C(CH ₃)=], 2,19 с (6H, NCH ₃), 2,24-2,42 м (4H, CH ₂), 4,45-5,18 м (4H, =CH ₂), 5,36-6,60 м (1H, =CH), 7,00-7,80 м (5H, C ₆ H ₅)
IVд	920, 985, 1640, 3020, 3085 (CH=CH ₂), 718, 770, 1500, 1600, 3015, 3065 (C ₆ H ₅), 2235 (-C≡C-)	1,45 м (2H, C ₅ H ₁₀ N), 1,57 м (4H, C ₅ H ₁₀ N), 2,40 ддт (2H, CH ₂ , J ₁ 14,1, J ₂ 7,1, J ₃ 1,4), 2,55 ддт (2H, CH ₂ , J ₁ 14,1, J ₂ 7,1, J ₃ 1,4), 2,64 уш.т. (4H, CH ₂ , J 5,8), 5,03-5,10 м (4H, =CH ₂), 5,91 м (2H, =CH), 7,25-7,38 м (5H, C ₆ H ₅)
IVе	890, 1630, 3020, 3090 (CH=CH ₂), 695, 760, 1605, 1820, 1945, 3020, 3060 (C ₆ H ₅), 2235 (-C≡C-)	2,24с (6H, NCH ₃), 3,40д (1H, CHC ₆ H ₅ , J 13,0), 4,85-5,25 м (4H, =CH ₂), 5,80-6,20с (2H, =CH), 7,05 м (5H, C ₆ H ₅)
IV,	920, 985, 1630, 1640, 3020, 3090 (CH=CH ₂), 2237 (-C≡C-)	2,24с (6H, NCH ₃), 2,33 ддт (2H, CH ₂ , J ₁ 14,4, J ₂ 7,0, J ₃ 1,4), 2,42 ддт (2H, CH ₂ , J ₁ 14,4, J ₂ 7,0, J ₃ 1,4), 5,01-5,08м (4H, =CH ₂), 5,43дд (1H, =CH ₂ , J ₁ 10,9, J ₂ 2,4), 5,55дд (1H, =CH ₂ , J ₁ 17,5, J ₂ 2,4), 5,81дд (1H, =CH, J ₁ 17,5, J ₂ 10,9), 5,83м (2H, =CH)

Продолжение таблицы 3

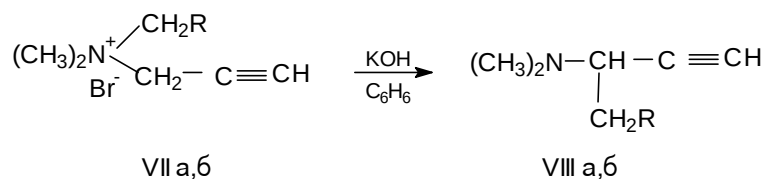
IVж	915, 995, 1640, 3075 (CH=CH ₂), 2235 (-C≡C-)	0,51т (6H, CH ₂ CH ₃ , J 8,0), 1,40 м (4H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2,3 м (4H, CH ₂ -C ₂ H ₅), 4,92- 5,05 м (4H, CH ₂ -CH=CH ₂), 5,35-5,58 м (6H, =CH ₂), 5,67-5,90 м (3H, =CH)
IVз	918, 990, 1630,1640, 3020, 3085 (CH=CH ₂), 715, 770, 1500, 3020, 3065 (C ₆ H ₅), 2235 (- C≡C-)	2,26дт (2H, CH ₂ -CH=CH ₂ , J ₁ 6,7, J ₂ 1,5), 2,33с (6H, CH ₃), 2,80д(1H, J13,4) и 3,00д (1H, CH ₂ Ph, J13,4), 4,98дк(1H, =CH ₂ J ₁ 17,2, J ₂ 1,5), 5,07 дк(1H, =CH ₂ J ₁ 10,4, J ₂ 1,5), 5,45дд(1H, =CH ₂ , J ₁ 10,9, J ₂ 2,3), 5,56 дд (1H, =CH ₂ , J ₁ 17,5, J ₂ 2,3), 5,83 дд (1H, =CH, J ₁ 17,5, J ₂ 10,9), 5,93ддт (1H, =CH, J ₁ 17,2, J ₂ 10,4, J ₃ 6,7), 7,13-7,31 м (5H, C ₆ H ₅)
VI	920, 990, 1640, 3020, 3075 (CH=CH ₂), 2130 (-C≡C-)	1,61с (3H, CH ₃ C≡), 1,95с (6H, NCH ₃), 2,98-3,07 т (1H, NCH, J 7,0), 4,69-4,73 (2H, =CH ₂), 5,20-5,80м (1H, =CH)
VIIIa	695, 760, 1605, 1820, 1945, 3020, 3060 (C ₆ H ₅), 2130, 3300 (C≡CH)	1,93-1,96с (1H, ≡CH), 2,25с (6H, NCH ₃), 2,83т (1H, NCH, J 8,0), 4,69-4,73д (1H, NCH, J10,6), 5,10-5,61м (2H, CH ₂), 7,20- 8,20м (7H, C ₆ H ₅)
VIIIб	720, 770, 810,1510, 1595, 1850, 1905, 3060 (C ₁₀ H ₇), 2130, 3300 (C≡CH)	1,92-1,95с (1H, ≡CH), 2,32с (6H, NCH ₃), 3,10-3,51м (3H, CHCH ₂), 4,20м (1H, NCH), 7,20-8,10м (7H, C ₁₀ H ₇)



Представлялось интересным вовлечение в перегруппировку Стивенса солей, сочетающих 2-бутильную и аллильную группы. Показано, что диметилаллил(2-бутинил)аммоний бромид (V) под действием едкого кали в ДМСО вовлекается в перегруппировку Стивенса, причем в качестве принимающей выступает 2-бутильная группа с образованием амина VI.



Определенный интерес представляло также изучение перегруппировки аммониевых солей VIIa,б, содержащих наряду с пропаргильной группой арилметильную. Как видно из табл. 1, выходы продуктов перегруппировки солей VIIa,б высокие.



a: R=C₆H₅, б :C₁₀H₇-1

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H и ¹³C спектров, а чистота проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" и "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 60, 300 и 75,46 МГц относительно внутреннего стандарта – ТМС в CCl₄ и D₃CSCD₃. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 80-

220°C (16°C/мин), колонка 2 м x 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. К тщательно перемешанной смеси порошков исследуемой соли и двойного мольного количества едкого кали прибавляли бензол, после прекращения экзотермической реакции кипятили в течение 1 ч. Для завершения реакции до прекращения нагревания прикапывали несколько капель абсолютного метанола, после чего добавляли воду, отделяли органический слой, а водный трижды экстрагировали эфиром. Объединенные бензольно-эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и перегоняли (табл.1 и 2). Соединения IVд,е и VIIа,б идентифицировались после отгонки раство-рителей и выдерживания остатка в вакууме (5 мм рт ст) при 40-50°. Данные ИК и ЯМР ¹H спектров продуктов приведены в табл.3.

При перегруппировке соли IIIж, кроме амина IVж (табл. 1), получили 1,3 г (32,2%) дипропил((-аллил-4-пентен-2-инил)амин с т.кип. 70-72°/2 мм, n_D²⁰ 1,4770. ЯМР ¹H спектр, δ, м.д. (J, Гц): 0,91 т (6H, CH₂CH₃, J 8,0), 1,4 м (4H, CH₂CH₃), 2,3 м (4H, CH₂C₂H₅), 2,8 д (2H, CH₂CH, J 9,0), 3,18 т (1H, NCH, J 7,3), 5,20 дк (4H, =CH₂, J₁ 10,3, J₂ 1,5), 5,87 ддт (2H, CH=, J₁ 17,2, J₂ 10,4, J₃ 5,4). ЯМР ¹³C: 11,365 (CH₃), 20,967, 38,109, 52,629(CH₂), 53,365(CH), 82,20, 88,35(C=), 115,645, 125,206 (=CH₂), 116,834, 135,035(=CH).

α,α-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՄԲ

Ա. Մ. ՕՍՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ ենինային կամ պրոպարգիլային տիպի խմբերի հետ մեկտեղ ալիլային խումբ պարունակող աղերի ստիվենայան վերախմբավորման արգասիքներից ալիլհալոգենիդների հետ փոխազդեցությամբ ստացվում են աղեր, որոնք կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ եռացող բենզոլում ենթարկվում են 3,2- վերախմբավորման, առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով չհագեցած երրորդային ամիններ լավ ելքերով: Դիպրոպիլ ամոնիումային աղի դեպքում ստացվում է նաև ալիլ խմբի նուկլեոֆիլ տեղակալման արգասիք:

SYNTHESIS OF α,α-DISUBSTITUTED TERTIARY AMINES BY STEWENS REARRANGEMENT

A. M. OSYAN

If has been shown that Stewens rearrangement products of ammonium salts containing allylic groups side by side enynic or propargylic groups interact with allylic halides in the formation of polyunsaturated ammonium salts. The last ones by potassium hydroxide in the boiling benzene undergo a rearrangement in the formation of branched unsaturated tertiary amines in good yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кочарян С.Т., Осян А.М., Карапетян В.Е., Григорян В.В., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №4, с. 229.
- [2] *Карапетян В.Е., Кочарян С.Т., Акопян А.Н., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №4, с. 234.
- [3] Пат. Великобритании 736505 (1955); С.А., 50, 3502 (1956).
- [4] *Бабаян А.Т., Ананян Э.С., Чухаджян Э.О.* // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 849.
- [5] *Ананян Э.С., Тагмазян К.Ц., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 131.