

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ БУТ-2-ИНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Г. Т. САРГСЯН и М. Н. АВЕТИКЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии

НАН Республики Армения

Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

E-mail: ara.gyulnazaryan@gmail.com

Поступило 4 XI 2019

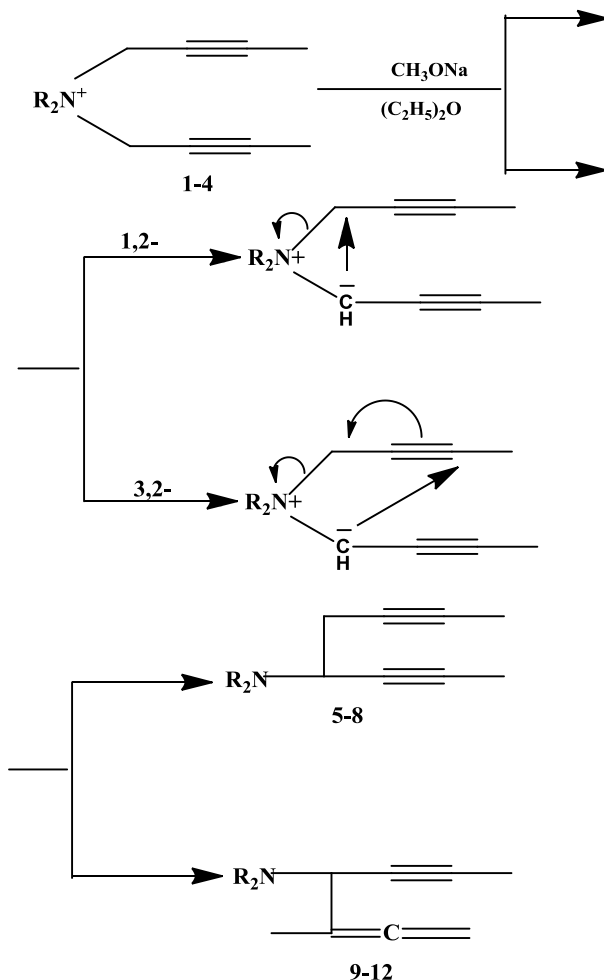
Исследована перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих две бут-2-инильные группы. Показано, что в результате происходят 3,2- и 1,2-перегруппировки Стивенса, приводящие к смеси аминов с алленовой и концевыми ацетиленовыми группировками.

Библ. ссылок 8.

Стивенсовская перегруппировка аммониевых солей, содержащих группы пропаргильного типа, в частности, бутинильную группу, исследована довольно глубоко [1-7]. Однако в литературе отсутствуют данные о перегруппировке аммониевых солей, содержащих одновременно две бут-2-инильные группы.

Целью работы было исследование стивенсовской перегруппировки аммониевых солей (1-4), синтезированных взаимодействием бутинилбромидов с соответствующими третичными аминами. Перегруппировку осуществляли эфирной суспензией метилата натрия при комнатной температуре. Согласно литературным данным, в данном случае возможно протекание 2,3- и 1,2 перегруппировок Стивенса. Полученные данные подтвердили правоту этого предположения. В результате перегруппировки во всех случаях была получена сложная смесь аминов. В пользу протекания обоих возможных вариантов перегруппировки говорят интенсивные поглощения в ИК-спектрах в области 1960-1970 см^{-1} , характерные для алленовой группировки, 2220 и 2270 см^{-1} – для двух разных замещенных ацетиленовых группировок, а также сигналы в спектрах ЯМР ^1H при 4.65 м.д. и ^{13}C при 206.9 м.д. (алленовая группи-

ровка) . О протекаании обоих направлений перегруппировки говорят и данные DEPT ЯМР ^{13}C , в которых отчетливо проявляются сигналы двух типов СН групп при 56 и 60.5 м.д., что подтверждает образование обоих продуктов. Согласно интегральной активности сигналов алленовой группировки, в спектрах ЯМР ^1H в области 4.65 м.д. в случае солей **1-3** имеет место образование названных продуктов в соотношении 1:1, а в случае **4** – 2:1.



$\text{R}=\text{CH}_3$ (1,5,9), C_2H_5 (2,6,10), $\text{R}_2\text{N}=(\text{CH}_2)_5\text{N}$ (3,7,11) $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$ (4,8,12)

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian "Mercury-300" (300.075 МГц для ^1H) и (75.453 МГц для ^{13}C) в ДМСО- d_6 . Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта–ТМС. Анализ методом ТСХ осуществлен на пластинках "Silufol UV-254" в системе

растворителей *n*-бутанол–этанол–уксусная кислота–вода, 10:7:6:4 (проявитель – пары йода). Температуры плавления измеряли на микронагревательном столике “Boeitus” с наблюдательным устройством “РНМК-0.5”. ИК-спектры сняты на приборе “Specord IR-75” в вазелиновом масле или в тонком слое.

N-(Бут-2-ин-1-ил)-N,N-диметилбут-2-ин аммоний бромид (1) получен взаимодействием диметилбутиниламина [8] и бутинилбромида в абсолютном эфире. Выход 70%, т.пл. 141-142°C. R_f 0.66. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.00 (6H, с, N^+CH_3), 3.25 (6H, с, $\text{C}-\text{CH}_3$), 4.59 (4H, с, N^+CH_2). Найдено, %: N 6.15; Br 35.00. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NBr}$. Вычислено, %: N 6.09; Br 34.72.

N-(Бут-2-ин-1-ил)-N,N-диэтилбут-2-ин аммоний бромид (2) получен взаимодействием диэтилбутиниламина и бутинилбромида в абсолютном эфире. Выход 75%, т.пл. 160°C. R_f 0.60. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Гц: 1.40 (6H, т, CH_3CH_2 , $J=7.0$), 2.01 (6H, т, $\equiv\text{CCH}_3$, $J=2.3$), 3.48 (4H, к, CH_2CH_3 , $J=7.0$), 4.4 (4H, с, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$). ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_c , 3.4 ($\text{CH}_3\equiv\text{C}$), 7.8 (CH_3CH_2), 48.5 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 53.5 (CH_3CH_2), 66.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 87.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$): Найдено, %: N 5.60; Br 32.00. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NBr}$. Вычислено, %: N 5.42; Br 30.95.

1,1-Ди(бут-2-ин-1-ил)пиперидиний бромид (3) получен взаимодействием пиперидин-N-бутиниламина и бутинилбромида в абсолютном эфире. Выход 73.5%, т.пл. 167°C. R_f 0.46. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.65-2.01 (12 H, м, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_3$ и $\text{C}-\text{CH}_3$), 3.68 (4H, м, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.48 (4H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv$). Найдено, %: N 5.20; Br 29.50. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NBr}$. Вычислено, %: N 5.18; Br 29.57.

4,4-Ди(бут-2-ин-1-ил)морфолиний бромид (4) получен взаимодействием морфолин-N-бутиниламина и бутинилбромида в абсолютном эфире. Выход 65%, т.пл. 209-210°C. R_f 0.71. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Гц: 2.01 (6 H, т, CH_3 , $J=2.3$), 3.69-3.73 (4H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 3.99-4.04 (4H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.71 (4H, к, $J=2.3$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$). ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_c , ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_c , 3.4 (CH_3), 50.2 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 55.4 (NCH_2 , морф.), 59.5 (OCH_2 , морф.), 66.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 88.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Найдено, %: N 5.60; Br 30.00. Вычислено, %: N 5.15; Br 29.36. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NBr}$.

Общее описание стивенсовской перегруппировки солей (1-4). К суспензии 0.03 моля аммониевых солей (1-4) в 40 мл абс. эфира добавляли 2.0 г (0.03 моля) сухого этилата натрия и тщательно растирали. Для начала реакции в качестве инициатора добавляли несколько капель метанола и нагревали реакционную смесь до 30°C в течение 3-4 ч. Фильтрованием отделяли осадок, который несколько раз промывали абс. эфиром (3×50 мл). Остаток обрабатывали водой, экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния, после удаления растворителя перегоняли в вакууме или при нормальном давлении.

В случае соли (1) получена смесь **N,N-диметилוקта-2,6-диин-4-амина (5)** и **N,N,3-триметилгепта-1,2-диен-5-ин-4-амина (9)**. Выход 66 %, т.кип. 50-51/4 мм, nd^{20} 1.4888. Найдено, % N 9.65. $C_{10}H_{15}N$. Вычислено, %: N9.39.

В случае соли (2) получена смесь **N,N-диэтилокта-2,6-диин-4-амина(6)** и **N,N-диэтил-3-метилгепта-1,2-диен-5-ин-4-амина (10)**. Выход 60 %, т.кип. 60-61/2 мм, nd^{20} 1.4770. Найдено, %: N 8,00. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено, %: N 7.90.

В случае соли (3) получена смесь **1-(окта-2,6-дин-4-ил)пиперидина(7)** и **1-(3-метилгепта-1,2-диен-5-ин-4-ил)пиперидина(11)**. Выход 70 %, т.кип. 95-98/ 680 мм, nd^{20} 1.5088. Найдено, %: N 7. 25. $C_{13}H_{19}N$. Вычислено, %: N7.40.

В случае соли (4) получена смесь **4-(окта-2,6-дин-4-ил)пиперидина (8)** и **-(3-метилгепта-1,2-диен-5-ин-4-ил)морфолина (12)**. Выход 65 %, т.кип. 50-51/ 4 мм, nd^{20} 1.5057. Найдено, %: N 7.45. $C_{12}H_{17}NO$. Вычислено, %: N 7.32.

ԵՐԿՈՒ ԲՈՒՏ-2-ԻՆԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲՎՈՐՈՒՄԸ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Մ. Ն. ԱՎԵՏԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է միաժամանակ երկու բուտ-2-ինիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվեսյան վերախմբավորումը: Ցույց է տրվել, ու այդ դեպքում տեղի են ունենում ստիվեսյան 1,2- և 3,2-վերախմբավորումներ, որոնք հանգեցնում են ալենային և ծայրային ալկիլենային խմբեր պարունակող ամինների խառնուրդի առաջացմանը:

THE STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING TWO BUT-2-YNYL GROUPS

A. Kh. GYULNAZARYAN, G. T. SARGSYAN and M. N. AVETIKYAN

The Scientific and Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: ara.gyulnazaryan@gmail.com

Ammonium salts, containing along with the piperidinium, morpholinium, dimethyl and diethyl ammonium groups, simultaneously two butyn-2-yl groups were synthesized. The Stevens rearrangement of these salts was studied under the influence of ether suspension of sodium ethylate. It was shown that as a result, Stevens 3,2- and 1,2-rearrangements took place, leading to a mixture of amines with allene and terminal acetylene groups. The FTIR and 1H NMR spectroscopy data support the above.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджян С.М.* // ДАН Арм. ССР, 1974, т.56, с. 100.
- [2] *Кочарян С.Т., Восканян В.С., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 18817.
- [3] *Кочарян С.Т., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №9, с. 581.
- [4] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Саргсян Г.Т., Григорян Дж.В., Мурадян Г.М., Петросян А.М., Паносян Г.А.* // ЖОХ, 2016, т. 86, вып. 9, с. 1503.
- [5] *Манукян М.О., Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Бабаханян А.В., Минасян Н.С., Барсегян К.С.* // ЖОХ, 2016. т 86. вып. 5, с. 752.
- [6] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Саргсян Г.Т., Григорян Дж.В., Мурадян Г.М., Паносян Г.А., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Петросян А.М.* // ЖОХ, 2014, т.84, вып.10, с. 1660.
- [7] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А.* / Некоторые превращения пропаргилсодержащих аммониевых солей. Некоторые успехи органической и фармацевтической химии: Сборник трудов. Выпуск III. Ереван, 2017, с. 129.
- [8] *Инджикян М.Г., Мартиросян Г.Т., Айвазова Р.А., Хачатрян Р.А., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1966, т. 19, №9, с. 693.