

ՔԻՄԻԱ

МЕХАНИЗМ ГИДРИДНОГО ПЕРЕМЕЩЕНИЯ В ПРОДУКТАХ 3,2-
ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА ДИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕЩЕННУЮ ПРОПИН-2-ИЛЬНУЮ ГРУППУ

ОВСЕПЯН. В С., БАБАХАНЫ А.В.

Армянский государственный педагогический университет им.Х.Абовяна

0010,Ереван, пр. Тигран Меци, 17

Химические реакции, протекающие с молекулярными перегруппировками широко используются в органической химии для проведения синтеза соединений определенного строения. Изучение молекулярных перегруппировок позволяет представить механизм реакции и более точно предсказать ее протекание. Исследована возможность протекания внутримолекулярного гидридного перемещения в продуктах 3,2-перегруппировки Стивенса диалкиламмониевых солей, содержащих наряду с алкилоксикарбонилметильным, замещенные непредельные группы. Установлено, часть продуктов 3,2-перегруппировки подвергается 1,5-гидридному смещению с образованием иммониевых солей, которые под действием метилата натрия и далее соляной кислоты последовательно через промежуточные аминокетоны енаминового строения частично переходят в конечные аминокетоны.

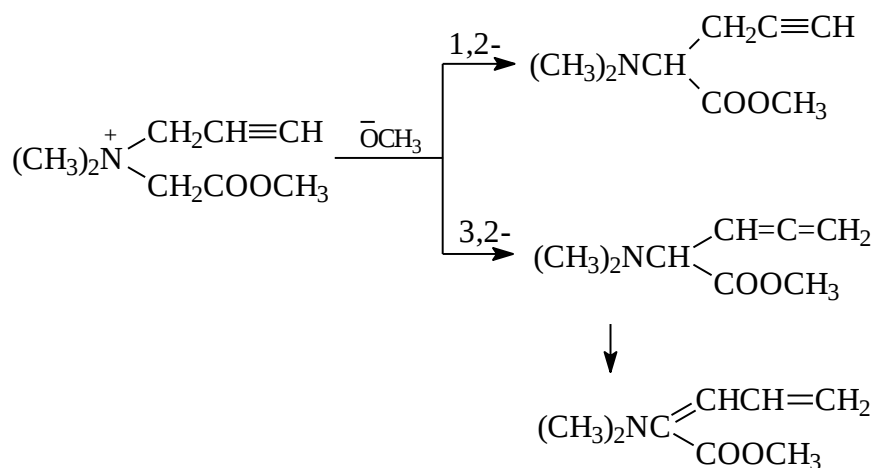
Ключевые слова: карбанион, аммониевая соль, перегруппировка Стивенса, гидридный перенос

Поступила в редакцию 15.12.2021г.

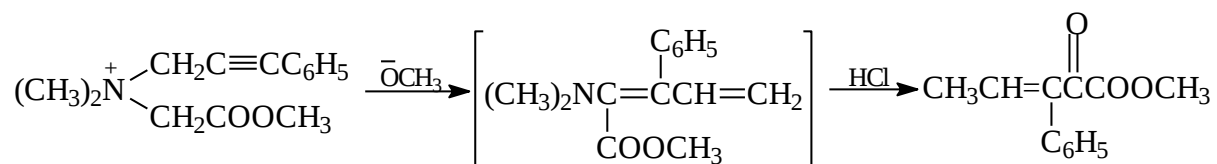
Химические реакции, протекающие с молекулярными перегруппировками широко используются в органической химии для проведения синтеза определенного строения [1]. Представления о межмолекулярных и внутримолекулярных гидридных перемещениях, предложенных механизмах их протекания имеют важное значение для понимания многих реакций с участием органических соединений [2-4]. Донорами гидрид ионов могут

служить органические соединения различных классов, в частности ароматические третичные амины, дигидроароматические гетероциклические соединения, а также аммониевые соли. В указанных реакциях углерод является акцептором гидрид-иона, или имеет потенциальную возможность становиться карбониевым углеродом. Следует отметить, что оказывая определенное влияние на атом углерода, который является донором гидрид ионов можно способствовать протеканию и ускорению реакции гидридного перемещения. Как установлено, атомы углерода с секстетом электронов могут присоединять атомы водорода с большой скоростью, и они не поддаются атаке протонов растворителя даже в сильно кислых средах. При проведении реакции в кислой среде не выделяется молекулярный водород, сольватированный протон кислоты не реагирует с донором гидрид-иона. Для отрыва гидрид-иона от молекулы необходимо наличие активного акцептора. Определяющим фактором в реакциях гидридного перемещения является образование в результате гидридного перехода устойчивого иона карбония. Для аммониевых илидов характерны реакции, обычные для карбанионов, а атом азота играет роль стабилизатора карбаниона. Легкость, с которой азотные илиды претерпевают перегруппировку, отличает их от илидов фосфора. В процессе реакции включающей прототропное смещение, образующийся илид превращается в менее устойчивый и претерпевает перегруппировку.

При перегруппировке диметилпропин-2-илметоксикарбонилметиламмоний бромида получают два изомерных соединения, содержащие пропинильную или сопряженную диеновую группировку [5,6].



Продукт перегруппировки аммониевой соли с 3-фенилпропин-2-ильной группой авторам не удалось выделить, так как при перегонке он осмоляется. Однако, образовавшееся соединение в виде эфирного раствора сразу после получения подвергался солянокислому гидролизу с образованием метилового эфира фенилэтилиденпировиноградной кислоты.



С целью выяснения влияния заместителей в молекулах четырехзамещенного аммония и электронных факторов на протекание реакции в условиях перегруппировки Стивенса нами были синтезированы и изучены аммониевые соли, содержащие наряду с мигрирующей 3-замещенной-2-пропинильной метильную и другие алкильные группы (этил, пропил, бутил), две этильные или пропильные группы. Синтез исходных солей осуществлен взаимодействием (3-замещенных-2-пропинил)метилалкиламинов с соответствующими алкиловыми эфирами бром(хлор)уксусной кислоты. Указанные соли в условиях реакции Стивенса при использовании эфирной или бензольной суспензии алкоголята натрия подвергаются 3,2-перегруппировке и примерно наполовину внутримолекулярному гидридному перемещению с промежуточным образованием иммониевых солей, переходящих в аминоксифиры енаминового строения.

$$\begin{array}{c}
 \text{(RCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\
 \text{Br}^- \text{CH}_2\text{—C(=O)—C(CH}_3\text{)}_3 \\
 \text{XL à-â}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{âââââ(âââââ)}]{\text{CH}_3\text{ONa}}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{(RCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{N—CHCH}_2\text{—C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\
 \text{C=O} \\
 \text{C(CH}_3\text{)}_3 \\
 \text{XLI à-â}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH(CH}_2\text{R)—CH—C(C}_6\text{H}_5\text{)=CH}_2 \\
 \text{C=O} \\
 \text{C(CH}_3\text{)}_3 \\
 \text{XLII à-â}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{CHCH}_2\text{R} \\
 \text{CHC(C}_6\text{H}_5\text{)=CHCH}_3 \\
 \text{C=O} \\
 \text{C(CH}_3\text{)}_3 \\
 \text{XLIII à-â}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{O}^-}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{N—CH=CHR} \\
 \text{CHC(C}_6\text{H}_5\text{)=CHCH}_3 \\
 \text{C=O} \\
 \text{C(CH}_3\text{)}_3 \\
 \text{XLIV à-â}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{—RCH}_2\text{C(=O)H}]{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{NH—CHC(C}_6\text{H}_5\text{)=CHCH}_3 \\
 \text{C=O} \\
 \text{C(CH}_3\text{)}_3 \\
 \text{XLV à-â}
 \end{array}
 + \text{XLII à-â}$$

В настоящее время одним из актуальных вопросов современной теоретической и биологической химии является изучение распространенных реакций гидридного перемещения. С этой точки зрения для изучения механизмов реакций их протекания моделью могут служить продукты 3,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих замещенную алкин-2-ильную группу.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Т.И.Темникова, С.Н.Семенова Молекулярные перегруппировки в органической химии. 1983, Ленинград, <<Химия >>,256 с.
- 2.Н.Дино, Г.Питерсон и Дж. Сайнес Реакции гидридного перемещения. Успехи химии, 1961, т.XXX, вып.6, с.801-812.
- 3.Д.Н.Курсанов и З.Н.Парнес Новые данные о реакциях гидридного перемещения. Успехи химии, 1961, т.XXX, вып.11, с.1382-1390.
- 4.Д.Н.Курсанов и З.Н.Парнес Ионное гидрирование. Успехи химии, т.XXXVIII, вып.10, с.1783-1801
- 5.С.Т.Кочарян, С.М.Оганджян, Р.П.Чуркина , В.С.Восканян, Т.Л.Разина, А.Т.Бабаян Гидридное смещение при стивенсовской перегруппировке метоксикарбонилметил(пентен-4-ин-2-ил)диэтиламмоний бромида.Арм. Хим.ж., 1990, т.43, № 2, с.136-137.
- 6.С.Т.Кочарян, Т.Л.Разина, А.Х.Гюльназарян, А.Т.Бабаян Внутримолекулярное 1,5-гидридное перемещение при перегруппировке аммониевых солей, содержащих алкоксикарбонилметильную и 4-пентен-2-инильную группы. ЖОХ, 2001, № 2, т.71, с.294-299.

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

ՀԻԴՐԻԴԱՅԻՆ ՏԵՂԱՇԱՐԺԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ՏԵՂԱԿԱԼ ՎԱԾ ՊՐՈՊԻՆ-2-ԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԴԻԱԼԿԻԼԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ 3,2-ՎԵՐԱԽԱՐԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐՈՒՄ ՀՈՎՍԵՓՑԱՆ Վ.Ս., ԲԱԲԱՅԱՆՅԱՆ Ա.Վ.

Մոլեկուլային վերախմբավորումների հետ կապված քիմիական ռեակցիաները լայնորեն օգտագործվում են օրգանական քիմիայում որոշակի կառուցվածքի միացություններ սինթեզելու համար: Մոլեկուլային վերախմբավորումների ուսումնասիրությունը թույլ է տալիս պատկերացնել ռեակցիայի մեխանիզմը և ավելի ճշգրիտ կանխատեսել դրա ընթացքը: Ուսումնասիրվել է տեղակալված չհագեցած խմբերի հետ միասին ակիլոքսիքարբոնիլների խումբ պարունակող դիալկիլամոնիոնիումի աղերի Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման արգասիքներում

ներմուկուլային հիդրիդային տեղաշարժի հնարավորությունը: Հայտնաբերվել է, որ 3,2-վերախմբավորման արգասիքների մի մասը ենթարկվում են 1,5-հիդրիդային տեղաշարժի իմոնիումային աղերի ձևավորմամբ, որոնք, նատրիումի մեթիլատի և ապա աղաթթվի ազդեցությամբ միջանկյալ ենամինային կառուցվածքի ամինակետոնների առաջացմամբ վերածվում են վերջնական ամինակետոնների:

Հիմնաբաներ- կարբանիոն, ամոնիումային աղ, Ստիվենսի վերախմբավորում, հիդրիդային տեղաշարժ

SUMMARY

THE MECHANISM OF HYDRIDE SHIFT IN THE PRODUCTS OF 3,2-REARRANGEMENT OF STEVENS OF DIALKYLAMMONIUM SALTS CONTAINING A SUBSTITUTED PROPIN-2-YL GROUP

HOVSEPYAN V. S., BABAKHANYAN A. V.

Chemical reactions occurring with molecular rearrangements are widely used in organic chemistry for the synthesis of compounds of a certain structure. The study of molecular rearrangements allows one to imagine the reaction mechanism and more accurately predict its course. The possibility of intramolecular hydride shift in the products of Stevens 3,2-rearrangement of dialkylammonium salts containing, along with alkyloxycarbonylmethyl, substituted unsaturated groups, has been investigated. It was found that some of the products of the 3,2-rearrangement undergo a 1,5-hydride shift with the formation of immonium salts, which, under the action of sodium methoxide and then hydrochloric acid, successively pass through intermediate amino ketones of the enamine structure to the final amino ketones.

In order to elucidate the influence of substituents in tetra-substituted ammonium molecules and electronic factors on the reaction under the conditions of Stevens rearrangement, we synthesized and studied ammonium salts containing, along with migrating 3-substituted-2-propynyl, methyl and other alkyl groups (ethyl, propyl, butyl), two ethyl or propyl groups. The synthesis of the starting salts was carried out by the interaction of (3-substituted-2-propynyl)methylalkylamines with the corresponding alkyl esters of bromo (chloro) acetic acid. These salts under the Stevens reaction conditions when using an ether or benzene suspension of sodium alkoxide undergo 3,2-rearrangement and approximately half of intramolecular hydride shift with the intermediate formation of immonium salts, which are converted into aminoesters of the enamine structure. Of particular interest was the study of hydride transfer in the Stevens rearrangement products of ammonium salts containing a tert-butylcarbonylmethyl group as the host. The starting salts were synthesized by the reaction of the corresponding dialkyl-3-phenylpropin-2-ylamines with tert-butylcarbonylmethyl bromide. These salts underwent a rearrangement under the action of a benzene suspension of sodium methoxide; as a result, as expected, the products of the 1.2- and 3.2-Stevens rearrangement undergo a 1.5-hydride shift

with the formation of immonium salts, which, under the action of sodium methoxide and then hydrochloric acid, successively pass through the intermediate amino ketones of the enamine structure to the final amino ketones.

Key words: carbanion, ammonium salt, Stevens rearrangement, hydride shift

Տպագրության է երաշխավորել ք.գ.թ., դոցենտ Նինա Հոբսայանը 20.12.2021թ.