

УДК 542.921.547.333.4.547.435

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабалян,
 С. Т. Кочарян, В. С. Восканян

Синтез непредельных α -диалкиламинокетонов

(Представлено 14/XII 1975)

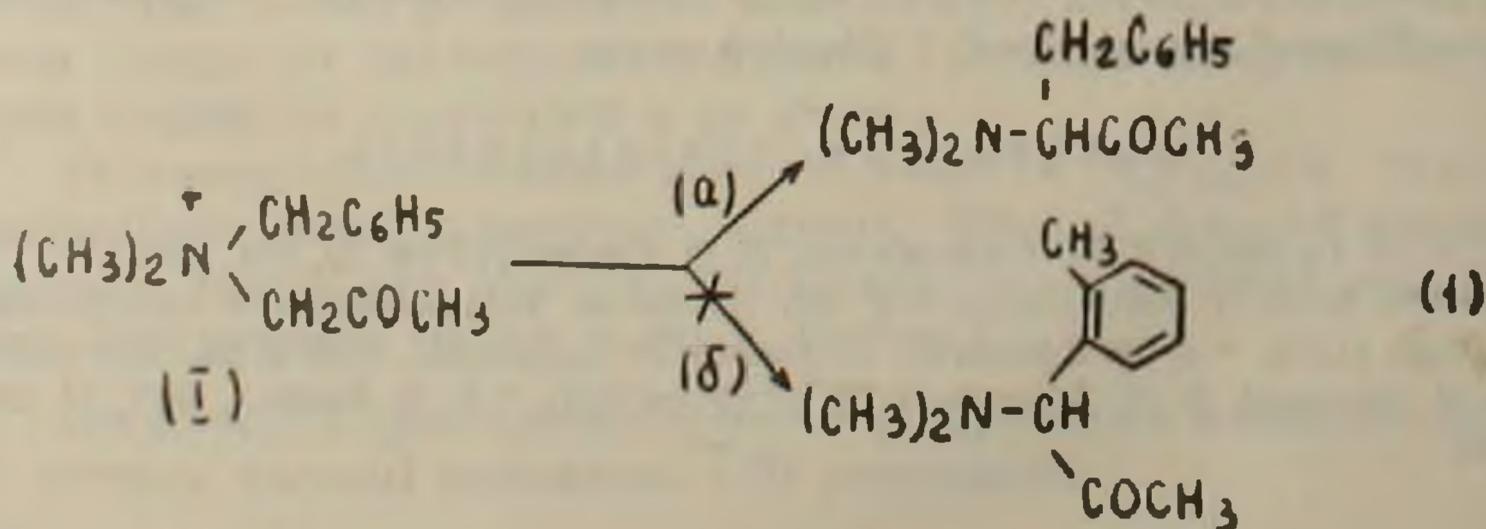
В литературе имеются лишь единичные примеры стивенсовской перегруппировки с участием ацетонильной группы в качестве принимающей (^{1,2}).

Объяснение, по-видимому, следует искать в том, что в условиях указанных работ (одно- или дунормальные водные растворы едкого натра) имели место побочные реакции, приводящие к образованию смолообразных продуктов.

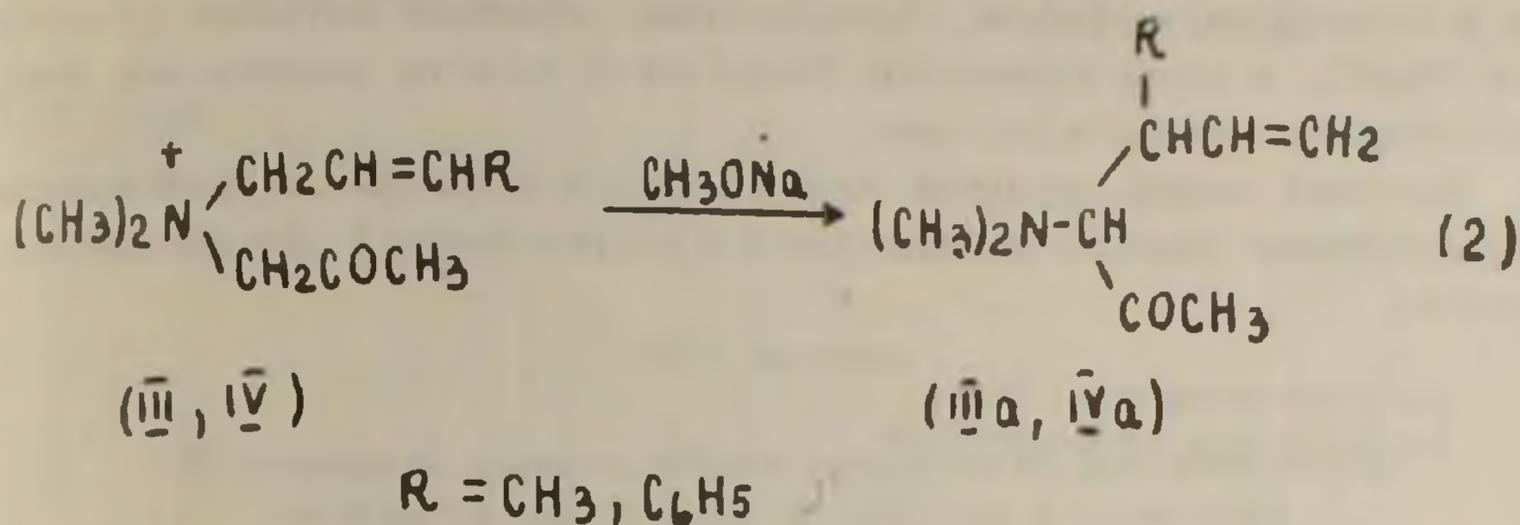
Можно было надеяться, что с изменением условий, а именно, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия (³) или порошка едкого кали (⁴), можно достигнуть лучших результатов.

С целью проверки сказанного осуществляли перегруппировку бромистого диметил-бензилацетониламмония (I) под действием двукратного мольного количества одно- и дунормального водного раствора едкого натра, а также эфирных суспензий алкоголята натрия и порошка едкого кали. Продукт перегруппировки—Стивенса—диметиламинобензилацетон был получен при этом с 24, 34, 75 и 70% выходами, соответственно.

Соли диалкилбензилкарбалкоксиметиламмония под действием эфирной суспензии алкоголята натрия (⁵) образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле. В отличие от этого в случае соли I, содержащей в качестве принимающей ацетонильную группу, образуется лишь продукт перегруппировки Стивенса (a).



Подвергнуты перегруппировке также бромистые соли диметил-ацетонилаллил—(II), кротил—(III) и 3-фенилаллиламмония (IV). Результаты приведены в таблице. В случае солей III и IV перегруппировка сопровождается аллильной изомеризацией мигрирующей группы с образованием IIIa и IVa.



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии, чистота проверялась тонкослойной и газожидкостной хроматографией.

Благодаря наличию двух ассиметричных атомов углерода в IIIa и IVa, последние не являются индивидуальными соединениями, а представляют смесь диастереоизомерных форм. В продуктах реакции соли I найден дибензил (3—4%) (5).

Результаты перегруппировки солей I—IV под действием эфирной суспензии метилата натрия

№	Исходная соль $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \end{array} \text{Br}^-$	Продукт реакции $(\text{CH}_3)_2\text{NCHR} \begin{array}{l} \\ \text{H}_3\text{CC}=\text{O} \end{array}$	Выход, %	Т. кип. °C/давл. мм/	n_D^{20}	ИК спектр, см ⁻¹	Т. пл. пикрата
	R =	R' =					
I	—CH ₂ C ₆ H ₅	—CH ₂ C ₆ H ₅ /Ia/	75	105—106 /3	1.5110	700—750. 1600. 1720. 1802. 1880. 1950	152—153
II	—CH ₂ CH=CH ₂	—CH ₂ CH=CH ₂ /2a/	70	68—69.15	1.4420	1640. 1725. 3080	81—82
III	—CH ₂ CH=CHCH ₃	CH ₃ CHCH=CH ₂ /IIIa/	76	58—58.5 /5	1.4460	920. 1645. 1720. 3090.	138—140
IV	—CH ₂ CH=CHC ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CHCH=CH ₂ /IVa/	75	116—117 /4	1.5210	1590. 1640. 1710. 1800. 1880. 3030. 3060	140—141

Описание опыта. К 0,05 М исследуемой соли добавляется эфирная суспензия 0,1 г-м алкоголята натрия. Реакционная колба время от времени встряхивается и охлаждается водой. После окончания экзотермической реакции смесь нагревается (10—20 мин) при 35—40°, затем добавляется вода, отделяется эфирный слой. Водный слой дважды экстрагируется эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушатся над $MgSO_4$, и эфир отгоняется. Перегонкой остатка выделяются соответствующие продукты реакции.

Высокий выход продукта перегруппировки говорит о возможности использования данного метода в синтезе непредельных α -диалкиламино-кетонов.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Ք. ՐԱԲԱՅԱՆ, Ս.Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Չհազեցած α -դիալկիլամինոկետոնների սինթեզը

Ներկա հաղորդումը նվիրված է դիմեթիլացետոնի խմբի հետ մեկտեղ բենզիլ (I), ալիլ (II), կրոտիլ (III) կամ 3-ֆենիլալիլ (IV) խմբեր պարունակող ամինումային աղերի ստիվենսյան վերախմբավորմանը:

Ինտերմիդիատների մեթիլատի էթերային սուսայն-դիայի ազդեցությամբ: Արդյունքները բերված են աղյուսակում: Ըստ ստացված տվյալների վերախմբավորումն ուղեկցվում է միզրվող խմբի ալիլային իզոմերիզացիայով:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ T. S. Stevens, N. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Tomson, J. chem. Soc. 2119, 1930. ² B. J. Millard, T. S. Stevens, J. chem Soc, 3397, 1963. ³ А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, ДАН Арм. ССР, т. 57, №2 (1974). ⁴ А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, ЖОХ, XXXIII, 1773 (1963). ⁵ U. Scholtkopf, U. Ludwig, G. Osterman, M. Patsch, Tetrahedron letters, 3419, (1969).