

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.33134+547.435.447

**ГИДРИДНЫЙ ПЕРЕНОС В ПРОДУКТАХ
3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-
ПРОПИНИЛЬНУЮ ИЛИ 4-МЕТИЛ-4-ПЕНТЕН-2-ИНИЛЬНУЮ ГРУППЫ**

А. В. БАБАХАНЯН, В. С. ОВСЕПЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 10 III 2004

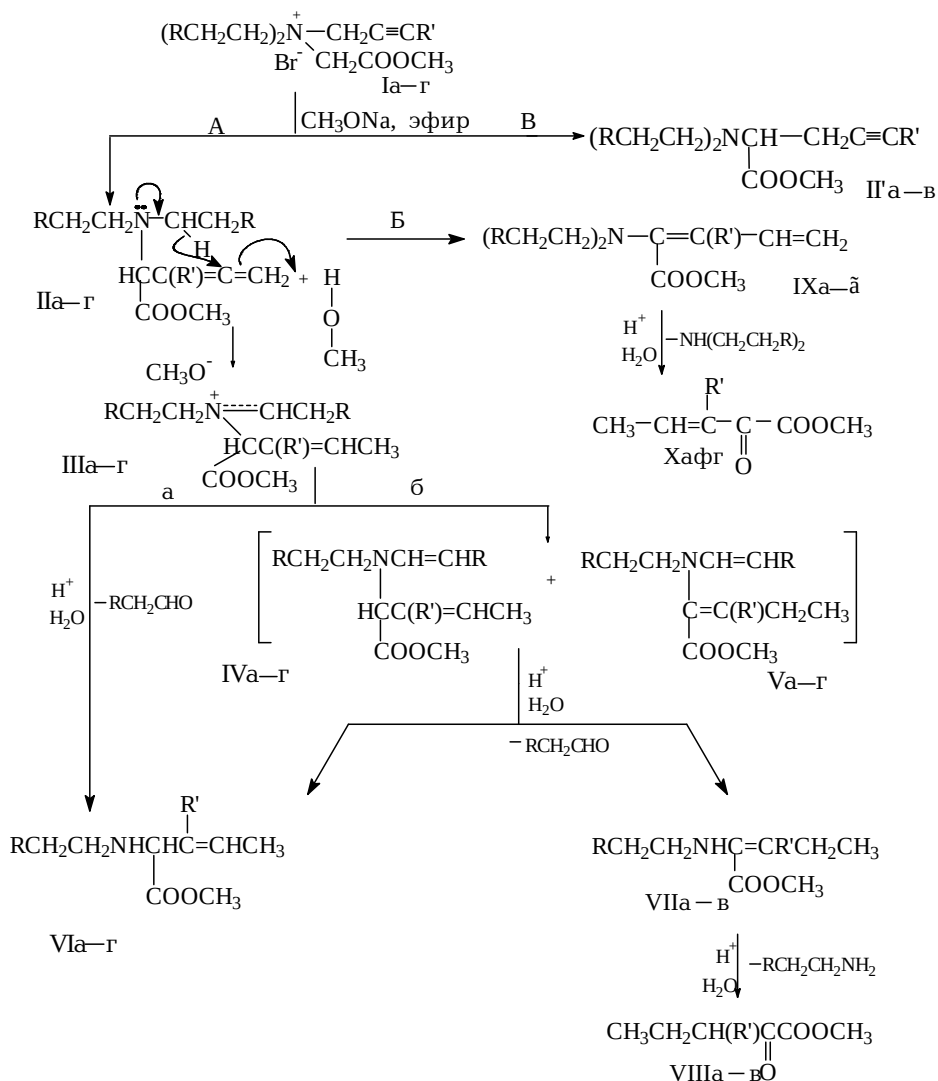
Установлено, что аммониевые соли, содержащие наряду с двумя этильными или высшими алкильными группами 2-пропинильную группу, под действием эфирной суспензии метилата натрия подвергаются перегруппировке Стивенса с образованием продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок. Соль с 4-метил-4-пентен-2-инильной группой в аналогичных условиях вступает только в 3,2-перегруппировку. Часть продуктов 3,2-перегруппировки в условиях реакции претерпевает внутримолекулярный гидридный перенос, а другая часть – аллен-диеновую изомеризацию. При действии на реакционную смесь разбавленным раствором соляной кислоты из аминоэфиров енаминового строения образуется смесь гидрированных и негидрированных метиловых эфиров α -кетокислот.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Ранее было установлено, что диалкиламмониевые соли, содержащие в качестве мигрирующей 3-замещенную-2-пропинильную группу, под действием алкоголята натрия вступают в 3,2-перегруппировку Стивенса. В условиях реакции часть продуктов 3,2-перегруппировки подвергается внутримолекулярному 1,5-гидридному смещению, а остальная часть – аллен-диеновой прототропной изомеризации. При обработке продуктов реакции соляной кислотой получают амино- и кетоэфиры [1-3].

Настоящее сообщение посвящено изучению гидридного смещения в продуктах 3,2-перегруппировки аммониевых солей Ia-г, содержащих в качестве мигрирующей 2-пропинильную или 4-метил-4-пентен-2-инильную группу. Исходные аммониевые соли Ia-г получены взаимодейст-

вием диалкил-2-пропинаминов с метиловым эфиром бромуксусной кислоты. Результаты перегруппировки солей Ia-г под действием эфирной суспензии метилата натрия приведены в табл. 1,2. Образование полученных продуктов можно представить следующей общей схемой, включающей направления А, Б и В.



I, II, II', VI, IX, R=R'=H (а), R=CH₃, R'=H (б), R=C₂H₅, R'=H (в),

R=H, R'=CH₃ - C=CH₂ (г); VIIIa=VIIIб=VIIIв, R'=H; VIIIг, R'=CH₃ - C=CH₂; Xa=Xб=Xв, R'=H; Xг,

R'=CH₃ - C=CH₂.

Следует отметить, что в случае соли Iг с 4-метил-4-пентен-2-инильной группой за счет второго возможного электронного смещения в продукте 3,2-перегруппировки Стивенса образуется и аминный продукт VIг.

Таблица 1

Исходная соль	Амино-эфиры	Соотношение, ¹⁾	Выход,%	Т.кип., (мм рт ст)	Найдено,%			Брутто-формула	Вычислено,%		
					С	Н	N		С	Н	N
Ia	VIa+II'a	60:40	24,7	62-65/1	62,42	9,03	7,97	C ₈ H ₁₅ NO ₂ + C ₁₀ H ₁₇ NO ₂	62,92	9,45	8,41
Iб	VIб+II'б	67:33	20,8	84-88/1	64,41	9,48	7,23	C ₉ H ₁₇ NO ₂ + C ₁₂ H ₂₁ NO ₂	64,84	9,94	7,68
Iв	VIв+II'в	71:29	14,5	97-103/1	65,81	9,76	7,52	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ + C ₁₄ H ₂₅ NO ₂	66,43	10,32	7,07
Iг	VIг+VI'г	70:30	42	104-109/20	67,63	9,17	6,58	C ₁₁ H ₁₉ NO ₂	67,01	9,64	7,11

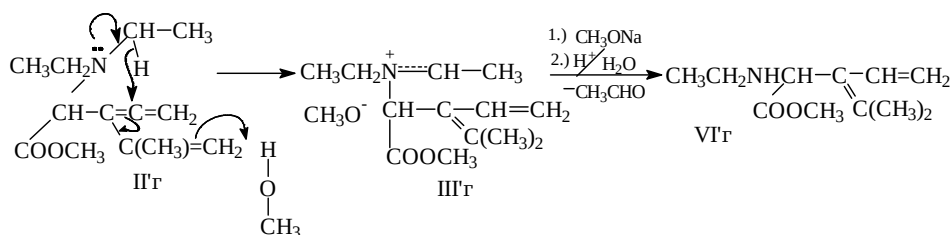
Гидрированные и негидрированные продукты перегруппировки Стивенса солей Ia-г

¹⁾ Примечание: соотношения продуктов перегруппировки определены по данным спектров ЯМР ¹H

Таблица 2

Гидрированные и негидрированные метиловые эфиры (-кетокислот

Кето-эфиры	Соотношение, 2)	Общий выход, %	Т.кип., (мм рт ст)	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Альдегид	Т. пл., °C ДНФГ	Амины	
				С	Н		С	Н			RNH ₂ , % R=	R ₂ NH, % R=
VIIIa+Xa	70:30	14	67-72/1	56,14	7,64	C ₆ H ₁₀ O ₃ + C ₆ H ₈ O ₃	55,64	7,26	5,4	163-164	H 10,5	H 8
VIIIб+Xб	62:38	21	67-75/2	55,12	7,75	C ₆ H ₁₀ O ₃ + C ₆ H ₈ O ₃	55,72	7,15	4,8	154-155	CH ₃ 13	CH ₃ 10
VIIIв+Xв	57:43	15,5	72-78/5	55,18	6,64	C ₆ H ₁₀ O ₃ + C ₆ H ₈ O ₃	55,76	7,07	4,3	120-121	CH ₃ CH ₂ 10	CH ₃ CH ₂ 12
VIIIг	–	20,5	98-100/18	63,11	7,57	C ₉ H ₁₄ O ₃	63,64	8,07	17,5	163-164	H 19	H 11

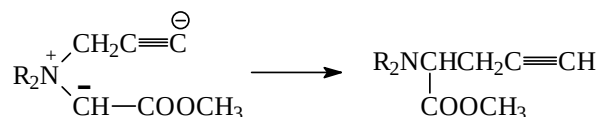


Направление А включает гидридный перенос с образованием иммониевых солей IIIа-г, которые под действием метилата натрия превращаются в смесь аминоэфиров IVа-г и продуктов их прототропной изомеризации Va-г. Направление Б включает образование кетозэфиров Ха-г из продуктов 3,2-перегруппировки IIа-г без гидридного переноса. При кислотной обработке продуктов реакции выделены гидрированные и негидрированные амино- и кетозэфиры VIа-г, VIIIа-г и Ха-г, а также низшие алифатические альдегиды, первичные и вторичные амины. Альдегиды идентифицированы в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (табл. 2). Следует отметить, что перегруппировка аммониевой соли Ig сопровождается образованием продукта расщепления - диэтил-4-метил-4-пентен-2-инилиламина (8% по ГЖХ).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об образовании гидрированных продуктов реакции частично и по пути а. Действительно, после обработки сухого реакционного остатка соли Ig разбавленным раствором соляной кислоты нами получены ничтожные количества VIг, VIг и выделен ацетальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона (1,7%).

Образование в результате перегруппировки аминоэфиров VIа-г, кетозэфиров VIIIа-г, альдегидов и большого количества в реакционной смеси аминных продуктов (по титрованию) свидетельствует о том, что промежуточные иммониевые соли IIIа-г в условиях реакции в основном переходят в аминоэфиры енаминового строения IVа-г, Va-г.

Направление В включает образование продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса солей Ia-в, содержащих 2-пропинильную группу. Образование продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей с концевой ацетиленовой связью, по-видимому, связано с ацетилен-ацетиленидным равновесием, имеющимся в условиях реакции. Ацетиленидное состояние аммонийида может способствовать 1,2-перегруппировке Стивенса, вследствие чего реализуется перегруппировка согласно схеме, предложенной Виттигом и Лейбом [4.]



Строение полученных продуктов подтверждено с помощью ИК, ЯМР ¹H спектров (табл. 3), а чистота проверена ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре "Varian Mercury-300", с рабочей частотой 300 МГц относительно внутреннего стандарта ТМС в CCl_4 и $\text{DMSO}-d_6$. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на хроматографе "ЛХМ-8МД" с катарометром, колонка 2000x3 мм, 5% фазы OV-17 на носителе Cromaton N-Super, температура колонки 175-200°C, скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общая методика перегруппировки. а). К суспензии 0,03 моля солей Ia-г в 20 мл абсолютного эфира добавляли 0,06 моля метилата натрия, полученного из 0,06 моля натрия. Реакционную смесь растирали и хорошо перемешивали. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили еще 20 мин, затем добавляли эфир и воду. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром (3x10 мл). Объединенные экстракты обрабатывали 1,5 н раствором HCl до кислой реакции. Неаминные продукты реакции экстрагировали эфиром (3x10 мл), сушили сульфатом магния и удаляли растворитель. В эфирном отгоне определяли альдегид осаждением раствором 2,4-ДНФГ в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Перегонкой в вакууме выделяли кетоз эфиры VIII а-г, Ха-г (табл. 2,3). Из реакционного остатка после обработки поташом (0-5°C) аминные продукты экстрагировали эфиром (3x10 мл), сушили сульфатом магния и удаляли растворитель. Перегонкой в вакууме выделяли аминок эфиры II'a-в (табл. 1). В эфирных экстрактах методом ГЖХ идентифицировали и определяли количества исходных диалкил(2-алкинил)аминов (6-8%). При необходимости добавляли NaOH к реакционному остатку и экстрагировали эфиром алкил- и диалкиламины, методом ГЖХ идентифицировали и определяли их количества (табл. 2).

б). К суспензии 0,03 моля соли I г в 20 мл абсолютного эфира добавляли 0,06 моля метилата натрия, полученного из 0,06 моля натрия. После окончания экзотермической реакции смесь выдерживали 20-30 мин при 30-33°C. В органическом слое титрованием определяли количества аминных продуктов (83-87%), исследовали методом ГЖХ, затем подкисляли 1,5 н раствором HCl. Дальнейшую обработку проводили аналогично методике **а**). К твердому остатку добавляли воду, обрабатывали эфиром (3(10 мл), экстракт сушили сульфатом магния и отгоняли растворитель, затем в отгоне определяли количество ацетальдегида осаждением раствором 2,4-ДНФГ в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Остаток идентифицировали с помощью ГЖХ сравнением с известными образцами, полученными по методике **а**).

²⁾ Примечание: соотношения продуктов перегруппировки определены по данным спектров ЯМР ¹H

Таблица 3

ИК спектры и спектры ЯМР ¹H соединений II'a-г, VIa-г, VI'г , VIIa,г, Ха,г

Соединение	ИК спектр, (, cm^{-1})	Спектр ЯМР ¹ H, (ДМСО-d ₆), б, м.д. (J, Гц)
II'a	2130, 3330 (C(CH), 1070, 1130, 1240, 1730 (COOCH ₃))	0,93 т (6H, CH ₂ <u>CH</u> ₃ , J 7,0), 2,33 к (4H, <u>CH</u> ₂ CH ₃), 2,63 т (1H, C(CH, J 2,7), 2,97 д (2H, CH ₂ C(, J 7,3), 3,42 т (1H, NCH), 3,51 с (3H, OCH ₃)
II'б	2130, 3330 (C(CH), 1070, 1130, 1235, 1730 (COOCH ₃))	0,80 т (6H, CH ₂ <u>CH</u> ₃ , J 7,1), 1,24 м (4H, CH ₂ <u>CH</u> ₂ CH ₃), 2,31 т (4H, <u>CH</u> ₂ CH ₂ CH ₃ , J 7,2), 2,64 т (1H, C(CH, J 2,7), 2,96 д (2H, CH ₂ C(, J 7,3), 3,43 т (1H, NCH), 3,52 с (3H, OCH ₃)
II'в	2130, 3330 (C(CH), 1070, 1130, 1240, 1730 (COOCH ₃))	0,75 т (6H, <u>CH</u> ₃ (CH ₂) ₃ , J 7,1), 1,23 м (8H, CH ₂ <u>CH</u> ₂ CH ₂ CH ₃), 2,27 т (4H, <u>CH</u> ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ , J 7,3), 2,63 т (1H, C(CH, J 2,6), 2,96 д (2H, CH ₂ C(, J 7,3), 3,44 т (1H, NCH), 3,53с (3H, OCH ₃)
VIa	690, 975, 1660, 1665 (CH=CH), 1070, 1180, 1250, 1730 (COOCH ₃), 3375 (NH)	0,91т (3H,CH ₂ <u>CH</u> ₃ , J 7,0), 1,57 уш,с (1H, NH), 1,73 д (3H, CH ₃ CH=, J 8,0), 2,31 к (2H, <u>CH</u> ₂ CH ₃), 3,57 с (3H, OCH ₃), 4,20 д (1H, NCH, J 7,2), 6,62-7,15 м (2H, CH=)
VIб	690,972,1660,1665(CH=CH),1070,1175, 1245,1730 (COOCH ₃),3380(NH)	0,87 т (3H, CH ₂ <u>CH</u> ₃ , J 7,1), 1,22 м (2H, CH ₂ <u>CH</u> ₂ CH ₃), 1,56 уш, с (1H, NH), 1,71 д (3H, <u>CH</u> ₃ CH=, J 8,0), 2,17 т (2H, <u>CH</u> ₂ CH ₂ CH ₃ , J 7,2), 3,54 cc(3H, OCH ₃), 4,17 д (1H, NCH, J 7,2), 6,60 м-7,05 м (2H, CH=)
VIв	690,975,1660,1665(CH=CH),1065,1175, 1250, 1730 (COOCH ₃),3385(NH)	0,82 т (3H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ CH ₂ , J 7,1), 1,24 м (2H, CH ₂ <u>CH</u> ₂ CH ₃), 1,52 уш, с (1H, NH), 1,72 д (3H, <u>CH</u> ₃ CH=, J 8), 2,29 т (2H, <u>CH</u> ₂ CH ₂ CH ₃ , J 7,1), 3,54 с (3H, OCH ₃), 4,18 д (1H, NCH, J 7,1), 6,66-7,02 м (2H, CH=)

VI _r	890, 1635, 1660, 3015, 3080 (C=CH ₂), 1070, 1130, 1240, 1730 (COOCH ₃), 3380 (NH)	0,90 т (3H, CH ₂ <u>CH₃</u> , J 7), 1,54 уш,с (1H, NH), 1,72 д (3H, CH ₃ CH=, J 8,0), 1,74 с (3H, CH ₃ C=), 2,31 к (2H, <u>CH₂</u> CH ₃), 3,51 с (3H, OCH ₃), 4,20 д (1H, NCH, J 7,3), 5,02 м (2H, CH ₂ =), 6,15-6,26 м (1H, CH=)
VI _r	890, 1660, 3015, 3080 (C=CH ₂), 920, 990, 1640, 3035, 3065 (CH=CH ₂), 1070, 1130, 1235, 1730 (COOCH ₃), 1685(CO),3380 (NH)	0,90 т (3H, CH ₂ <u>CH₃</u> , J 7), 1,53 уш, с (1H, NH), 1,68 с (6H, CH ₃ C=), 2,31 к (2H, <u>CH₂</u> CH ₃), 3,52 с (3H, OCH ₃), 4,18 с (1H, NCH), 5,02 м (2H, CH ₂ =), 6,15-6,26 м (1H,CH=)
VIII _a	1070, 1130, 1240, 1730 (COOCH ₃),1680 (C=O)	0,83 т (3H, CH ₂ CH ₂ <u>CH₃</u> , J 7,1), 1,23 м (2H, CH ₂ <u>CH₂</u> CH ₃), 3,60 т (2H, CH ₂ CO, J 7,2), 3,72 с (3H, OCH ₃)
VIII _r	890, 1635, 1800, 3015, 3085 (C=CH ₂) 1075, 1135, 1240, 1730 (COOCH ₃), 1685 (C=O)	0,87 т (3H, CH ₂ <u>CH₃</u> , J 7,0), 1,74 с (3H, CH ₃ C=), 1,60 м и 1,82 м (2H, <u>CH₂</u> CH ₃), 3,72 т (1H, CHCO, J 7,1), 3,80 с (3H, OCH ₃), 4,80 с и 5,02 с (2H, CH ₂ =)
X _a	990, 1420, 1645, 1860 (=CH ₂), 795, 820, 890, 1655, 1660 (C=CH ₂) 1070, 1135, 1240, 1730 (COOCH ₃), 1680 (C=O)	1,72 д (3H, <u>CH₃</u> CH=, J 9,20), 3,79 с (3H, OCH ₃), 6,18-6,28 м (2H, CH=)
X _r	795, 820, 890, 1655, 1660 (C=CH ₂) 1070, 1135, 1240, 1730 (COOCH ₃), 1680 (C=O)	1,72 с (3H, CH ₃ C=), 1,73 д (3H, <u>CH₃</u> CH=, J 9,20), 3,80 с (3H, OCH ₃), 4,80 и 5,0 с (2H, CH ₂ =), 6,80 к (1H, CH ₃ <u>CH</u> =, J 7,1)

**ՀԻՂՐԻԴԱՅԻՆ ՏԵՂԱՇԱՐԺԸ 2-ՊՐՈՊԻՆԻԼ ԿԱՄ 4-ՊԵՆՏԵՆ-2-ԻՆԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ 3,2-ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐՈՒՄ**

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Տ. ԶՈՉԱՐՅԱՆ

Երկու էթիլ կամ բարձր ակտիվ խմբերի հետ մեկտեղ 2-պրոպինիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի մեթիլատի եթերային սուսպենզիայի ազդեցությամբ ենթարկվում են Ստիվենսի վերախմբավորման՝ առաջացնելով 3,2- և 1,2-վերախմբավորման արգասիքներ: 4-Մեթիլ-4-պենտեն-2-ինիլ խումբ պարունակող աղը ռեակցիայի պայմաններում մտնում է միայն 3,2-վերախմբավորման մեջ: 3,2-Վերախմբավորման արգասիքների մի մասը ռեակցիայի նույն պայմաններում ենթարկվում է ներմուկեկուլային 1,5-հիդրիդային տեղաշարժի, իսկ մյուս մասը՝ ալեն-դիենային իզոմերացման: Ռեակցիոն խառնուրդի վրա աղաթթվի նոսր լուծույթով ազդելիս ենամինային կառուցվածքի ամինոէթերներից առաջանում է α -կետոթթուների հազեցած և չհազեցած մեթիլ էթերների խառնուրդ:

**1,5-HYDRIDE SHIFT IN THE PRODUCTS OF 3,2-STEVEN'S REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS,
CONTAINING 2-PROPYNYL OR 4-METHYL-4-PENTEN-2-YNYL GROUPS**

**A. V. BABAKHANYAN, V. S. HOVSEPYAN,
J. V. GRIGORYAN and S. T. KOCHARYAN**

Aimed at studying a hydride shift in products of Stevens rearrangement of ammonium salts containing ethyl, propyl or butyl groups at nitrogen and as an accepting group – methoxycarbonylmethyl group, ammonium salts were synthesized by the interaction of the corresponding dialkyl-3-phenyl-2-propynylamines or diethyl-4-methyl-4-penten-2-ynylamine with methoxycarbonylmethylbromide, that later on were subjected to the action of a basic agent. As a basic agent for realization of the Stevens rearrangement sodium methylate in aprotic solvent was used. As a result of the studied salt rearrangement together with products of 3,2-rearrangement products of 1,2- Stevens rearrangement were also obtained. As a result of diethyl(4-methyl-4-penten-2-ynyl)methoxycarbonylmethylammoniumbromide rearrangement products of 3,2-Stevens rearrangement were only obtained. A part of 3,2-rearrangement products is subjected to allene-diene prototropic isomerization. Aminoketones of enamine structure, which were contained in reaction mixture, under the action of hydrochloric acid are subjected to hydrolysis with formation of a mixture of methyl esters of α -ketoacides.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Կոչարյան Ս.Տ., Օգանդжянян С.М., Чуркина Р.П., Восканян В.С., Разина Т.Л., Бабалян А.Т. // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №2, с. 136.
- [2] Կոչարյան Ս.Տ., Разина Т.Л., Гюльназарян А.Х., Бабалян А.Т. // ЖОХ, 2001, №2, т. 71, с. 294.
- [3] Бабаханян А.В., Овсепян В.С., Кочарян С.Т., Паносян Г.А. // ЖОрХ, 2003, т. 39, вып. 6, с. 864.
- [4] Wittig G. // Lieb. Ann., 1953, Bd.580, p. 557.