ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 5, 1976

УДК 542.921+547.33'34+547.435

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## CXXI. СИНТЕЗ ЭФИРОВ 2-ДИАЛКИЛАМИНО-2,4-ПЕНТАДИЕНОВЫХ КИСЛОТ

С. Т. КОЧАРЯН, С. М. ОГАНДЖАНЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

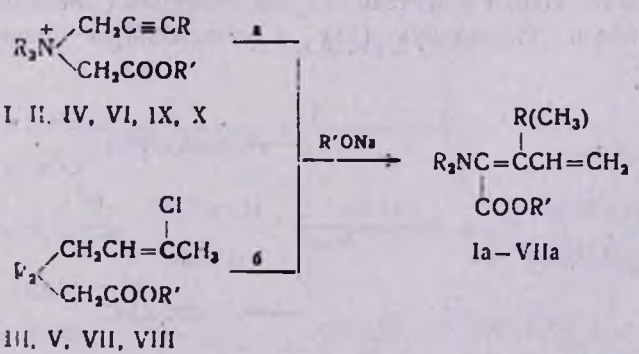
Поступило 11 XII 1975

Стивенсовской перегруппировкой аммониевых солей, содержащих наряду с карбалкоксиметильной группы пропаргильного или потенциально пропаргильного типа, синтезирован ряд эфиров замещенных 2-диалкиламино-2,4-пентадиеновых кислот. Гидролизом последних получены соответствующие эфиры 3-замещенной 3-этилиденпировиноградной кислоты.

Табл. 3, библ. ссылок 3.

Нами была изучена стивенсовская перегруппировка аммониевых солей, содержащих наряду с карбалкоксиметильной группы аллильного или бензильного типа [1—2]. В кратком сообщении [3] докладывалось, что в качестве β,γ-непредельных можно использовать также группы пропаргильного типа.

Настоящая работа посвящена синтезу эфиров 2-диалкиламино-2,4-пентадиеновых кислот, осуществляемому стивенсовской перегруппировкой аммониевых солей, содержащих наряду с карбалкоксиметильной группы пропаргильного или потенциально пропаргильного типа. Результаты перегруппировки солей I—X приведены в табл. 1. Как и следовало ожидать, во всех случаях карбалкоксиметильная группа участвует в перегруппировке в качестве принимающей.



Результаты стивенсовской

| Соединение | Исходная соль $R_2\overset{+}{N}(R_1)(CH_2X)(CH_2COOR')\,\overline{hl}$ | | | | Т. пл., °С | Продукты реакции $R_2NC(R'')(COOR')-CH_2$ | Выход, % | Т. кип., °С/мм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $R_1$ | X | R' | hl | | R'' | | |
| I | $(CH_3)_2$ | $C\equiv CH$ | $CH_3$ | Br | 127—128 | H (Ia)* | 73 | 67—71/10 |
| II | " | $C\equiv CCH_3$ | " | Cl | 132—133 | $CH_3$ (IIa) | 83 | 77—79/10 |
| III | " | $CH=CCH_3$ (Cl) | " | Cl | 148—149 | " (IIa) | 87 | 80—81/11 |
| IV | " | $C\equiv CCH_3$ | $C_2H_5$ | Cl | 117—119 | " (IIIa) | 91 | 82—83/7 |
| V | " | $CH=CCH_3$ (Cl) | " | Cl | 123—125 | " (IIIa) | 89 | 69—70/3 |
| VI | $(C_2H_5)_2$ | $C\equiv CCH_3$ (Cl) | " | Br | 112—113 | " (IVa) | 80 | 84—86/5 |
| VII | " | $CH=CCH_3$ (Cl) | " | Br | 65—66 | " (IVa) | 70 | 74—76/3 |
| VIII | $(CH_2)_5$ | " | $CH_3$ | Cl | 149—150 | " (Va) | 80 | 90—92/3 |
| IX | $(CH_3)_2$ | $C\equiv CCH=CH_2$ | " | Cl | 108—110 | $CH=CH_2$ (VIa) | 70 | 83—85/8 |
| X | " | $C\equiv CC_6H_5$ | " | Cl | 120—122 | $C_6H_5$ (VIIa) полимер | 90 | — |

* Находится в смеси с $(CH_3)_2NCHCH_2C\equiv CH$ (Iб), $COOCH_3$

Как видно из схемы, при перегруппировке солей реакция не останавливается на стадии образования соединения с алленовой группировкой, а благодаря протонной подвижности α-водородного атома приводит к образованию изомерного продукта с сопряженными двойными связями. Миграция β,γ-непредельной группы сопровождается аллильной изомеризацией. В случае соли I получаются два изомерных соединения, содержащих концевую этинильную (Iб) и сопряженную диеновую (Ia) группы.

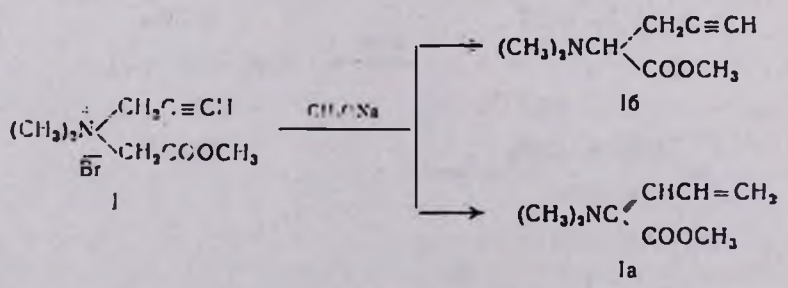
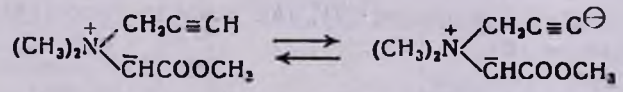


*Таблица 1*

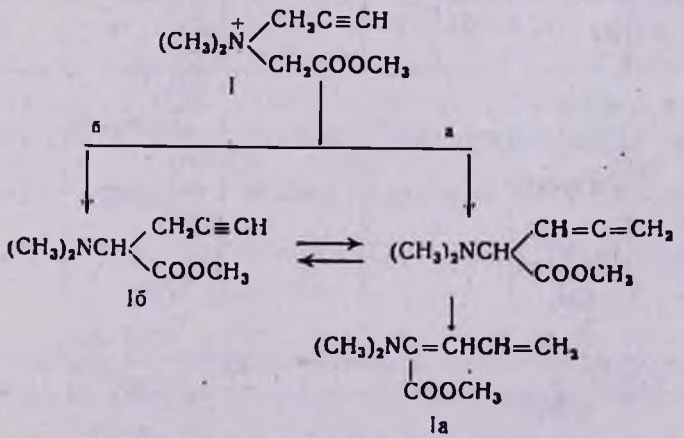
перегруппировки солей I—X

| $n_D^{20}$ | Найдено, % | | | Вычислено, % | | | ИК спектр, $см^{-1}$ | 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл., °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | H | N | C | H | N | | |
| 1,4915 | 61,95 | 8,49 | 9,37 | 61,93 | 8,39 | 9,03 | 3330, 3100, 2135, 1735 1625, 1590 | — |
| 1,4981 | 63,95 | 9,10 | 7,90 | 63,90 | 8,87 | 8,28 | 3090, 1730, 1620, 1585 | 148—149 |
| 1,4980 | 63,94 | 9,07 | 7,90 | — | — | — | 3087, 1730, 1620, 1583 | 148—149 |
| 1,4920 | 65,46 | 9,39 | 7,60 | 65,54 | 9,29 | 7,65 | 3095, 1725, 1630, 1585 | 126—128 |
| 1,4923 | 65,47 | 9,36 | 7,59 | — | — | — | 3095, 1725, 1630, 1583 | 126—128 |
| 1,4800 | 68,26 | 10,05 | 6,87 | 68,25 | 9,95 | 6,63 | 3080, 1720, 1625, 1582 | 126—128 |
| 1,4900 | 68,26 | 10,08 | 6,85 | — | — | — | 3086, 1720, 1620, 1583 | 126—128 |
| 1,5170 | 68,45 | 9,23 | 6,97 | 68,85 | 9,04 | 6,70 | 3096, 1718, 1624, 1593 | 148—149 |
| 1,5275 | 66,10 | 7,92 | 8,20 | 66,29 | 8,28 | 7,73 | 3090, 1715, 1605, 1575 | 129—130 |
| — | 72,21 | 6,54 | 7,00 | 72,72 | 7,31 | 6,03 | — | — |

По-видимому, образование Iб в условиях реакции обусловлено ацетилен-ацетиленидным равновесием.



Образование продукта Iа может происходить либо за счет прототропной изомеризации Iб, либо в результате 3,2-перегруппировки соли I.



Контрольным опытом показано, что в условиях перегруппировки соли I изомеризация чистого ацетиленового изомера Iб в диеновый Iа не происходит. Следовательно, продукт Iа получается по направлению *а*.

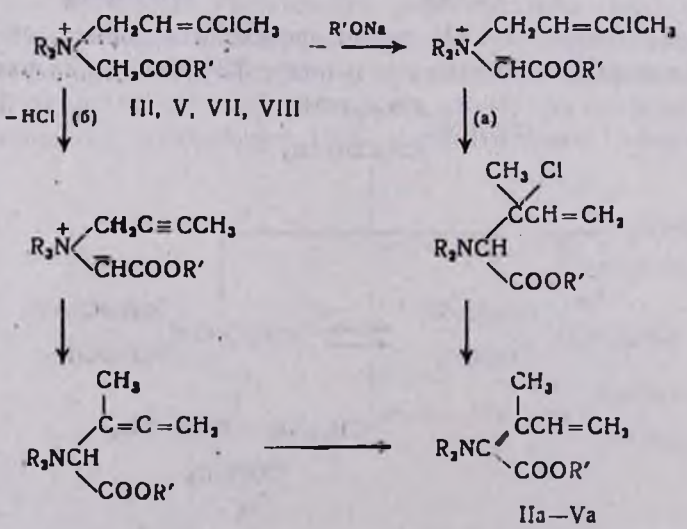
*Таблица 2*

Влияние температуры и растворителя на относительные количества продуктов Iа и Iб

| Растворитель | Температура, °С | Продолжительность, *час* | Соотношение продуктов, % | | Общий выход, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Iб | Iа | |
| Эфир | 10—13 | 48 | 20 | 80 | 51 |
| | 20—23 | 1 | 30 | 70 | 73 |
| | 34—37 | 0,3 | 68 | 32 | 66 |
| Бензол | 10—13 | 48 | 33 | 67 | 60 |
| | 20—23 | 1 | 48 | 52 | 68 |
| | 75—78 | 0,3 | 85 | 15 | 63 |

Данные табл. 2 показывают, что повышение температуры способствует увеличению относительного количества Iб в смеси. При переходе от эфирного раствора к бензольному количество Iб увеличивается. Эти данные согласуются с данными, полученными нами при изучении стивенсовокой перегруппировки хлористого диметилбензилкарбметоксиметиламмония в бензоле при различных температурах [2].

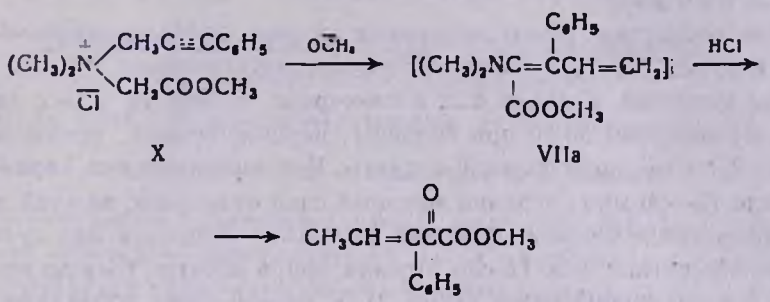
Согласно данным табл. 1, соли, содержащие 2-бутинильную (II,IV,VI) и 3-хлор-2-бутенильную (III,V,VII) группы, при взаимодействии с соответствующими алкоголятами натрия образуют один и тот же продукт. Образование последнего из солей с 3-хлор-2-бутенильной группой может происходить как в результате непосредственного участия этой группы в перегруппировке (а), так и после предварительного дегидрохлорирования (б).



При сопоставлении результатов перегруппировки солей II—VIII видно, что алкильные группы у азота и в сложноэфирной группировке заметного влияния на ход реакции не оказывают.

Продукты перегруппировки солей II—X с пикриновой кислотой образуют пикрат соответствующего диалкиламина, а с 2,4-динитрофенилгидразином—гидразон эфира соответствующей кетокислоты.

Соль X также вступает в перегруппировку. Однако продукт перегруппировки не удалось выделить, т. к. при перегонке он быстро полимеризуется. Поэтому продукт стивенсовской перегруппировки соли X в виде эфирного раствора сразу после получения подвергался солянокислому гидролизу. В результате был получен метиловый эфир фенилэтилиденпировиноградной кислоты.



X VIIa

Обработка продуктов перегруппировки солей II—VII разбавленной соляной кислотой приводит к кетоэфирам аналогичного строения (табл. 3).

*Таблица 3*

Результаты солянокислого гидролиза продуктов стивенсовской перегруппировки Ia—IVa и Xa

| Исходное соединение | Полученный кетоэфир RO ‖ $CH_3CH=CCCOOR'$ R | R' | Выход, % | Т. кип., °C/мм | $n_D^{20}$ | Найдено, % C | Найдено, % H | Вычислено, % C | Вычислено, % H | ИК спектр, $см^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ib | [полимер] | | 80 | — | — | 55,71 | 7,10 | 56,24 | 6,24 | — |
| IIa | $CH_3$ | $CH_3$ | 75 | 78—81/8 | 1,4565 | 59,05 | 7,40 | 59,15 | 7,04 | 1750, 1681 1653 |
| IIIa (IVa) | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 87 (68) | 67—68/2 | 1,4510 | 61,41 | 7,70 | 61,53 | 7,68 | 1745, 1680 1650 |
| VIIa | $C_6H_5$ | $CH_3$ | 70 | 130—131/4 | 1,5370 | 70,23 | 5,82 | 70,58 | 5,88 | 3090, 1750, 1685, 1630, 360, 340 |

Из кетоэфиров неустойчивым оказался только продукт, полученный из аминоэфира Ib, который во время перегонки полимеризовался.

## Экспериментальная часть

*Получение эфиров замещенных 2-диалкиламино-2,4-пентадиеновых кислот.* К 0,1 моля алкоголята натрия в 50—60 *мл* эфира добавлялось 0,05 моля испытуемой соли. Реакционная колба время от времени встряхивалась и охлаждалась водой. После окончания экзотермической реакции смесь 10—20 мин. нагревалась при 30—35°, затем добавлялась вода. Эфирный слой отделялся, а водный дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки сушились над сульфатом магния и перегонялись (табл. 1).

ТСХ аминов проведена на нейтральной окиси алюминия с использованием системы растворителей бензол: эфир=3:1, ГЖХ—на «Хром—31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость Не 60—80 *мл/мин*, l=1,2 *м*, d=6 *мм*).

*Взаимодействие смеси метиловых эфиров 2-диалкиламино-4-пентиновой кислоты (Iб) и 2-диметиламино-2,4-пентадиеновой кислоты (Iа) с соляной кислотой.* К смеси 6,22 *г* изомерных эфиров Iб и Iа с процентным соотношением 30:70 при сильном перемешивании прикапывалось 17,5 *мл* 2,3 *н* раствора соляной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась еще 15—20 мин., верхний эфирный слой отделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки сушились над сульфатом магния и перегонялись. После отгонки эфира остаток (3*г*) во время перегонки заполимеризовался (табл. 3). К водной части добавлялись эфир и поташ. Перегонкой эфирного экстракта получено 1,3 *г* (70%) непрореагировавшего метилового эфира 2-диметиламино-4-пентиновой кислоты, т. кип. 62—63°/4 *мм*, $n_D^{20}$ 1,4520. Найдено%: C 61,67; H 8,10; N 9,28. $C_8H_{13}NO_2$. Вычислено %: C 61,93; H 8,39; N 9,03. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1755, 2125, 3320.

*Получение кетоэфиров.* К 0,032 моля эфира 2-диалкиламино-3-метил(фенил)-2,4-пентадиеновой кислоты в 15 *мл* эфира при сильном перемешивании по каплям добавлялось эквимольное количество 1,5 *н* раствора соляной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась еще 0,5 часа. Эфирный слой отделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния и перегонялись (табл. 3).

Для некоторых соединений приводятся спектры ПМР.

*Смесь метиловых эфиров 2-диметиламино-2,4-пентадиеновой (Iа) и 2-диметиламино-4-пентиновой (Iб) кислоты.* Для (Iа): $\delta_{(CH_3)_2N}$ 2,43 (синглет), $\delta_{CH_3O}$ 3,52 (синглет), $\delta_{CH_2=}$ 4,9—5,4 (мультиплет). Для (Iб): $\delta_{(CH_3)_2N}$ 2,07 (синглет), $\delta_{CHN}$, $\delta_{CH=}$ и $\delta_{CH_2}$ (мультиплет) в области от 2,0 до 3,5 м. д., $\delta_{CH_3O}$ 3,50 (синглет).

*Метиловый эфир 2-диметиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты (IIа):* $\delta_{CH_3C}$ 1,78 (синглет), $\delta_{(CH_3)_2N}$ 2,40 (синглет), $\delta_{CH_3O}$ 3,63 (синглет), $\delta_{CH_2=}$ 4,70—5,4 (мультиплет), $\delta_{CH=}$ 6,2—6,9 (мультуплет).

*Этиловый эфир 2-диметиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты (IIIа):* $\delta_{CH_3CH_2}$ 1,08 (триплет), $\delta_{CH_3C}$ 1,63 и 1,70 (два синглета Отношение интенсивностей 2:3), $\delta_{(CH_3)_2N}$ 2,36 (синглет), $\delta_{CH_2O}$ 4,12

(квадруплет), $\delta_{CH_2}$ 4,8—5,5 (мультиплет), $\delta_{CH}$ 6,5—7,4 (мультиплет), $J_{CH_3CH_2}$ 7,3$H_z$.

*Метиловый эфир 2-диэтиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты (IVa):* $\delta_{CH_3C}$ 1,85 и 2,7 (два синглета), $\delta_{CH_3CH_2}$ 2 (мультиплет), $\delta_{OCH_3}$ 3,72 и 3,85 (два синглета), $\delta_{CH_2}$ 4,7—5,6 (мультиплет), $\delta_{CH}$ 6,0—7,1 (мультиплет).

*Метиловый эфир 2-диметиламино-3-винил-2,4-пентадиеновой кислоты (VIa):* $\delta_{(CH_3)_2N}$ 2,48 (синглет), $\delta_{CH_3O}$ 3,57 (синглет), $\delta_{CH_2}$ 4,8—5,4 (мультиплет), $\delta_{CH}$ 6, —7,0 (мультиплет).

*Этиловый эфир 3-метил-3-этилиденпировиноградной кислоты:* $\delta_{CH_3CH_2}$ 0,94 (триплет), $\delta_{CH_3C}$ 1,43 (синглет), $\delta_{CH_3CH}$ 1,55 (дублет), $\delta_{CH_2}$ 4,02 (квадруплет), $\delta_{CH}$ 6,48 (квадруплет), $J_{CH_3CH_2}$ 7,3$H_z$, $J_{CH_3CH}$ 7,3$H_z$.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

### CXXI. 2-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Տ. ՓՈՉԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է կարբալկօքսիմեթիլ խմբի հետ մեկտեղ պրոպարգիլային կամ պոտենցիալ պրոպարգիլային խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվենսյան վերախմբավորման ռեակցիան նատրիումի համապատասխան ալկոհոլատների եթերային սուսպենզիաների ազդեցության տակ։ Ցույց է տրված, որ այդ սիստեմներում վերախմբավորումն ընթանում է միգրվող խմբի ալիլային իզոմերիզացիայով, առաջացնելով տեղակալված 2-դիալկիլամինո-2,4-պենտադիենային թթվի էսթերներ։ I աղի դեպքում ստացվում է նաև 1,2-վերախմբավորման պրոդուկտ, որի հարաբերական քանակությունը խառնուրդում խիստ մեծանում է ջերմաստիճանը բարձրացնելիս։*

*Ցույց է տրված նաև, որ ստիվենսյան վերախմբավորման պրոդուկտների աղաթթվային հիդրոլիզը բերում է համապատասխան կետոթթուների էսթերների առաջացմանը։*

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

### CXXI. SYNTHESIS OF 2-DIALKYLAMINO-2,4-PENTADIENYLCARBOXYLATES

S. T. KOCHARIAN, S. M. OHANJANIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that in an ethereal solution of sodium alkoxide the Stevens rearrangement reaction of ammonium salts containing propargyl, 2-butynyl, 3-vinylpropargyl, 3-phenylpropargyl or 3-chloro-1-bytenyl groups together with a carbalkoxymethyl group leads to the formation of α-dialkylamino-2,4-pentadienylcarboxylates.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
2. *А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян,* Арм. хим. ж., 29, (1976).
3. *А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян,* ДАН АН Арм.ССР, 58, 100 (1974).