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

УДК 542.921.+547.3334+547.435

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXXV. НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ЭФИРОВ N,N-ДИАЛКИЛАСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

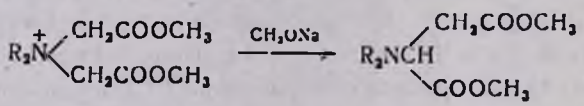
А. Т. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН и С. М. ОГАНДЖАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1976

Было показано [1], что соли четырехзамещенного аммония, содержащие β,γ-непредельную и карбалкоксиметильную группы, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия подвергаются перегруппировке Стивенса с образованием эфиров ненасыщенных α-диалкиламинокарбоновых кислот.

В продолжение этих исследований изучались соли диалкилди(карбметоксиметил)аммония, перегруппировка которых должна привести к образованию эфиров N,N-диалкиласпарагиновой кислоты согласно схеме



Данные о продуктах перегруппировки солей дикарбметоксиметилдиметиламмония (I),-диэтиламмония (II), -пиперидиния (III) и -морфолиния (IV) приведены в таблице. Показано, что наилучшие выходы продуктов реакции получаются при проведении ее в бензоле при 60—65°.

Следует отметить, что соли I—IV подвергаются перегруппировке менее энергично, чем ранее изученные соли, содержащие в качестве мигрирующей β,γ-непредельную группу. Обычно для завершения реакции требуется нагревание. В сравнительной пассивности карбметоксиметильной группы в роли мигрирующей, по-видимому, и надо искать главную причину того, что наряду с основной реакцией—перегруппировкой, имеет место и отщепление карбметоксиметильной группы с образованием эфира N,N-диалкилглицина. Неаминный продукт реакции не выделен.

Строение продуктов перегруппировки подтверждено ИК спектроскопией (1735—1740 $см^{-1}$), индивидуальность—методом ГЖХ.

Диметиловые эфиры N,N-диметил-, -диэтил- и -пентаметиленаспарагиновых кислот описаны в литературе [2,3].

Экспериментальная часть

Общее описание. Смесь 0,05 моля испытуемой соли и 0,1 моля метилата натрия нагревалась в бензоле 15—20 мин., после чего к реакционной смеси добавлялась вода. Эфирный слой отделялся, а остаток дважды экстрагировался эфиром. Объединенные эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния. Перегонкой выделялись соответствующие продукты реакции.

I фракция—метиловые эфиры N,N-диалкилглицина (15—20%). идентифицированные с известными образцами (по ГЖХ и физико-химическими константами).

II фракция—метиловые эфиры N,N-диалкиласпарагиновой кислоты (Ia—IVa). Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты взаимодействия солей I—IV с метилатом натрия в бензоле при 60—65°

Исходная соль	Выход продуктов перегруп., %	Т. кип., °С/*мм*	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
I	55	70—71/2	32—33	50,41	8,20	7,68	50,79	7,93	7,40
II	70	100—101/6	—*	55,60	9,01	6,85	55,29	8,75	6,45
III	67	110—112/4	42—43	57,93	8,14	5,83	57,64	8,29	6,11
IV	65	137—139/6	45—46	51,68	7,61	6,18	51,95	7,36	6,06

* n_D^{20} 1,4380.

Хроматографирование полученных соединений проведено на хроматографе «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 *мл/мин*, $l=1$ *м*, $d=6$ *мм*).

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян*, ДАН АрмССР, 58, 100 (1974).
2. *R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl, H. Huber*, Chem. Ber., 99, 2526 (1966).
3. *M. Pfau*, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1117.