

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СХХІІ. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА С УЧАСТИЕМ ДИКАРБАЛКОКСИМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XII 1975

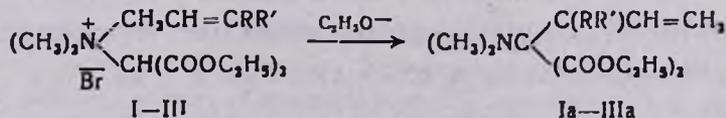
Показано, что в результате стивенсовской перегруппировки аммониевых солей, содержащих наряду с дикарбалкоксиметильной  $\beta,\gamma$ -ненасыщенную группу, получают эфиры замещенных диалкиламиномаionoвых кислот.

Табл. 2, библ. ссылки 3.

В работах [1,2] была показана возможность вовлечения карбалкоксиметильной группы в стивенсовскую перегруппировку с образованием эфиров ненасыщенных  $\alpha$ -диалкиламинокарбоновых кислот.

Настоящее сообщение посвящено аналогичной перегруппировке аммониевых систем, содержащих  $\beta,\gamma$ -непредельную и дикарбалкоксиметильную группы. В качестве  $\beta,\gamma$ -непредельной группы использованы аллильная, кротильная,  $\gamma,\gamma$ -диметилаллильная и 2-бутильная. В результате перегруппировки солей I—V образуются эфиры замещенных диалкиламиномаionoвых кислот. Данные приведены в табл. 1.

На примере солей, содержащих кротильную (II) или  $\gamma,\gamma$ -диметилаллильную (III) группы, установлено, что миграция сопровождается аллильной изомеризацией.



I. R=R'=H; II. R=H, R'=CH<sub>3</sub>; III. R=R'=CH<sub>3</sub>

Данные, приведенные в таблице, показывают сильную зависимость выходов от строения как непредельной группы, так и алкильных групп в сложноэфирной группировке. Так, в случае соли III выход продукта реакции составляет всего лишь 10, в случае же солей I и II—50—60%. Низкий выход продукта реакции соли III, по-видимому, обусловлен пространственными препятствиями метильных групп  $\gamma,\gamma$ -диметилаллильной группы.



При проведении реакции в присутствии 5-кратного мольного количества этилата натрия IVб является практически единственным продуктом.

Таблица 2

Влияние температуры, количества и порядка добавления алкоголята на соотношение продуктов IVа и IVб в эфире

Соотношение соли V и этилата натрия	Способ добавления алкогольата	Выход, %	
		IVа	IVб
1:2	добавляется сразу	45	15,5
1:2*	" "	20	7,5
1:2**	" "	40	23,0
1:5**	" "	—	40,0
1:2	добавляется порциями	55	—

\* К реакционной смеси добавляется мольное количество воды.

\*\* 10—15 мин. нагревается при 40°.

Исходя из вышеизложенного можно было предположить, что при добавлении алкогольата небольшими порциями можно направить реакцию в сторону образования IVа. И действительно, из данных табл. 2 видно, что при добавлении алкогольата порциями получается почти исключительно продукт IVа (выход IVб в смеси составляет всего 2—3% по ГЖХ).

Строение IVа и IVб доказано ИК и ПМР спектрами, а IVб—также встречным синтезом [3].

Следует отметить, что при переходе от дикарбэтоксиметильного аналога (IV) к дикарбметоксиметильному (V) (табл. 1) общий выход продуктов перегруппировки сильно понижается (20%). В ИК спектре смеси обнаружены интенсивные поглощения, характерные сопряженной двойной связи, и слабовыраженные поглощения, присущие алленовой группировке. На основании ИК спектра можно заключить, что в основном образуется Vб, содержащий небольшое количество Va. По ГЖХ содержание последнего в смеси составляет 2—3%. Строение продукта Vб доказано встречным синтезом и идентификацией (по ГЖХ) с заведомым образцом, полученным в результате перегруппировки Стивенса хлористого диметил-(2-бутинил)карбметоксиметиламмония [1,3].

### Экспериментальная часть

К 0,05 моля исследуемой соли добавлялась эфирная суспензия (60—80 мл) 0,1 моля алкогольата натрия. Реакционная колба время от времени встряхивалась и при необходимости охлаждалась водой. После окончания экзотермической реакции реакционная смесь нагревалась при

30—35° 10—20 мин. затем добавлялась вода. Верхний эфирный слой отделялся, нижний дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния и перегонялись. После отгонки эфира перегонкой остатка выделялись продукты реакции (табл. 1). ГЖХ проводилась на приборе «Хром-31» (колонка—5% апнезона и 15% твина на целите, скорость газа-носителя (He) 60—80 мл/мин,  $l=1,2$  м.  $d=6$  мм).

Для соединений IIa, IVa и IVб приведены спектры ПМР.

*Диэтиловый эфир диметиламино(1-метилпропадиенил)малоновой кислоты (IVa):*  $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  1,13 (триплет),  $\delta_{\text{CH}_2-\text{C}}$  1,56 (триплет),  $\delta_{(\text{CH}_2)_N}$  2,23 (синглет)  $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}}$  4,10 (квартет),  $\delta_{\text{CH}_2}$  4,61 (квартет);  $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}$  3,1 Hz.

*Этиловый эфир 2-диметиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты (IVб):*  $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  1,06 (триплет),  $\delta_{\text{CH}_2\text{C}}$  1,62 и 1,69 (два синглета, отношение интенсивностей ~2:3),  $\delta_{(\text{CH}_2)_N}$  2,35 (синглет),  $\delta_{\text{CH}_2\text{N}}$  4,18 (квадруплет),  $\delta_{\text{CH}_2}$  4,8—5,4 (мультиплет),  $\delta_{\text{CH}}$  6,4—7,4 (мультиплет),  $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}$  7,3 Hz.

*Диэтиловый эфир диметиламино(1-метилаллил)малоновой кислоты (IIa):*  $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}}$  0,93 и 1,06 (дуплет),  $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  1,26 (триплет),  $\delta_{(\text{CH}_2)_N}$  2,23 (синглет),  $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}}$  3,06 (мультиплет),  $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  4,20 (квадруплет),  $\delta_{\text{CH}_2}$  4,74—5,18 (мультиплет),  $\delta_{\text{CH}}$  5,66—6,27 (мультиплет),  $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}$  7,4 Hz,  $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}$  7 Hz.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԱՍՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

CXXII. ՄՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԿՄԱՐՎՈՐՈՒՄԸ ԴԻԿԱՐԱՎՈՔՍԻՄԵՏԻԼ ԿՄՐԻ ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐԻԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆԻԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Յույց է տրված, որ դիկարբալկոքսիմեթիլ խմբի հետ մեկտեղ β,γ-չհափցած խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի համապատասխան ալկոհոլատների ներկայությամբ եթերային միջավայրում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման, առաջացնելով տեղակալված դիալկիլամինոմալոնաթթվի էսթերներ: Հարկ է նշել, որ 2-բուտիլիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (IV, V) առաջացնում են ստիվենսյան վերախմբավորման երկու պրոդուկտներ (VIa, IVб և Va, Vб):

**INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS**

CXXII. PARTICIPATION OF THE DICARBALKOXYMETHYL GROUP IN THE STEVENS REARRANGEMENT REACTION

S. T. KOCHARIAN, V. S. VOSKANIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that in sodium alkoxide ethereal solution the Stevens rearrangement reaction of ammonium salts containing allyl, 2-bu-

tenyl, 3-methyl-2-butenyl or 2-butyryl groups together with a dicarbonylmethyl group leads to the formation of substituted dialkylamino-malonates.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

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