

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙСХХХV. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ПРИ СТИВЕНСОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ
АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБАЛКОКСИМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XI 1977

Аммониевые соли, содержащие наряду с карбалкоксиметильной β, γ -непредельную группу, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия подвергаются переэтерификации с последующей стивенсовской перегруппировкой. Природа алкоголята оказывает заметное влияние на степень переэтерификации.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Соли четырехзамещенного аммония, содержащие карбалкоксиметильную и β, γ -непредельную группу, под действием эфирной суспензии алкоголята натрия гладко вовлекаются в стивенсовскую перегруппировку [1, 2], в то время как под действием водного раствора едкого натра имеет место лишь гидролиз исходной соли [3]. Отсутствие продуктов перегруппировки в последнем случае свидетельствует о том, что скорость обмена алкоксильной группы на гидроксильную несравненно выше скорости перегруппировки.

Исходя из приведенных фактов можно было предположить, что стивенсовская перегруппировка вышеназванных аммониевых солей под действием различных алкогольатов может сопровождаться переэтерификацией.

Изучены хлористые соли диметилкарбметоксиметил-3-хлор-2-бутенил-(I), -аллил-(II) и -3-метил-2-бутенил(III) аммония. Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что в большинстве случаев в основном получают продукты переэтерификации-перегруппировки.

Так как в случае соли I некоторые из продуктов переэтерификации (со сравнительно большим молекулярным весом) при перегонке подвергаются частичному осмолению, соотношение компонентов в смеси определялось после гидролиза в соответствующие кетоэфиры.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. ГЖХ проведена на хроматографе «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин, $l = 1,2$ м, $d = 6$ мм).

Перегруппировка солей I—III под действием метилата натрия изучалась ранее [1, 2]. По той же методике осуществлялась перегруппировка этих солей под действием других алкоголятов.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I с тройным и II и III с двойным мольным количеством алкоголятов натрия

Исходная соль		R в RONa	Общий выход, %	Процентное соотношение продуктов стивенсовской перегруппировки в смеси		Т. кип., °C/мм
$(CH_3)_2N^+$	$\begin{matrix} CH_2CH=C \\ \\ CH_2COOCH_3 \end{matrix}$			с переэтерификацией	без переэтерификации	
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅ (б)	72	85	15	64—67/4
		n-C ₄ H ₉ (в)	62	70	30	88—100/5
		C ₄ H ₉ (г)	60	72	28	85—96/4
		C ₅ H ₁₁ (д)	53	45	55	72—107/4
		трет-C ₄ H ₉ (е)	49	0	100	62—63/4
H	H	C ₂ H ₅ (б)	71	92	8	58—61/5
		n-C ₄ H ₉ (в)	68	90	10	94—97/4
		C ₆ H ₅ (ж)	90	0	100	53—54/4
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ (б)	70	90	10	68—71/8

Таблица 2

Константы новых синтезированных соединений

Соединение	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹
			C	H	C	H	
Iв	98—99/5	1,4590	64,87	8,41	65,22	8,70	1745, 1680, 1645
Iг	95—96/4	1,4772	64,79	8,46	65,22	8,70	1750, 1680, 1645
Id	101—103/4	1,4612	66,23	8,98	66,66	9,09	1745, 1680, 1650
IIб	74—75/14	1,4362	63,26	9,17	63,15	9,35	1647, 1730, 3097
IIв	103—104/14	1,4412	66,15	10,34	66,33	10,55	1646, 1730, 3095
IIIб	87—88/14	1,4440	66,02	10,40	66,33	10,55	1647, 1730, 3090

В случае соли I смесь полученных эфиров 2-диалкиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты в виде эфирных экстрактов сразу подвергалась солянокислотному гидролизу по [1], а затем перегонке.

Выходы и соотношение полученных эфиров метилэтилиденпировиноградной кислоты (Ia—Id) и алкиловых эфиров α -диалкиламино- β -алкенилкарбоновых кислот (IIa—IIв, IIIa, IIIб) приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены физико-химические константы новых синтезированных веществ. Кетозфиры Iв—Id и амноэфир IIв из смеси выделялись перегонкой в чистом виде.

Перегруппировка хлористого диметилаллилкарбметоксиметиламмония (II) под действием бензольной суспензии фенолята натрия. К 9,6 г соли II в 60 мл абс. бензола добавлялось 11,6 г фенолята натрия, реакционная смесь нагревалась при 50—55° 30 мин., затем добавлялась вода. Бензольный слой отделялся, а водный дважды экстрагировался бензолом. Для освобождения от фенола бензольный экстракт дважды обрабатывался 15% водным раствором едкого натра и высушивался над сульфатом магния. После отгонки растворителей перегонкой остатка получено 7,1 г (90%) метилового эфира 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты [2] (табл. 1).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХХХV. ՎԵՐԱԵԹԵՐԱՑՈՒՄ ԿԱՐԲԱԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ ԿՈՄՍԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԴԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

U. S. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տարբեր ալկոհոլատների ազդեցության տակ կարբ-ալկոքսիմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային ադերի ստիվենսյան վերախմբավորումը հիմնականում ընթանում է նախնական վերաեթերացմամբ: Այնի խմբերի բնույթը զգալի ազդեցություն է թողնում վերաեթերացման աստիճանի վրա:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXV. REETHERIFICATION DURING THE STEVENS REARRANGEMENT
OF AMMONIUM SALTS CONTAINING CARBALKOXYMETHYL GROUPS

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

It has been shown that the Stevens rearrangement reaction of ammonium salts containing carbalkoxymethyl groups proceeds mainly with preliminary reetherification under the influence of various alcoholates. The nature of alkyl groups has a significant effect on the reetherification degree.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
2. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 409 (1976).
3. T. S. Stevens, N. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Tomson, J. Chem. Soc., 1930, 2119