

УДК 542.921+547.33.34+547.435

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХЛ. ПОВЕДЕНИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕЩЕННУЮ КАРБАЛКОКСИМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ, В РЕАКЦИЯХ СТИВЕНСОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ И β -ОТЩЕПЛЕНИЯ

С. Г. КОЧАРЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

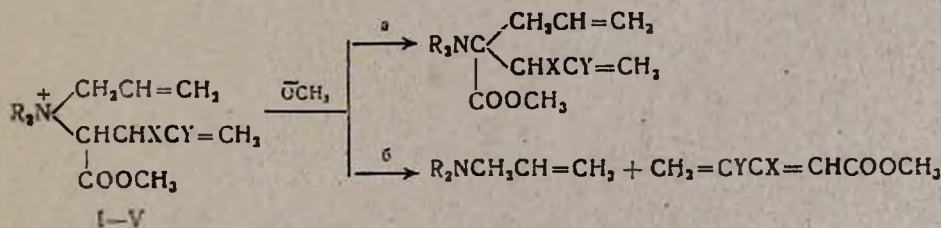
Поступило 5 VII 1978

Показано, что соли аммония, содержащие наряду с β,γ -непредельной группой способную к β -отщеплению 1-карбалкокси-3-бутенильную группу, под действием алкоголята натрия в эфирной среде в основном подвергаются стивенсговской перегруппировке с образованием аминозэфиров с разветвленной структурой. На примере соли I установлено, что в спиртовой среде в основном имеет место реакция отщепления.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

Согласно литературным данным, аммониевые соли, содержащие группы, способные к β -отщеплению, под действием щелочных агентов в основном подвергаются гофмановскому расщеплению с образованием олефина и третичного амина. Реакция направляется в сторону перегруппировки лишь в том случае, когда β -отщепление затруднено [1].

Настоящая работа посвящена изучению поведения аммониевых солей I—VI в условиях стивенсговской перегруппировки (табл.).



	I	II	III	IV	V
R ₂	(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂
X	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H
Y	H	CH ₃	H	H	H

Предполагалось, что менее полярные и апротонные растворители должны способствовать направлению а. Поэтому взаимодействие солей I—VI с алкогольтом было проведено в эфире, а в случае соли I для сравнения также и в спирте.

Таблица

Результаты перегруппировки солей I—VI под действием эфирной суспензии метилата натрия

Исходная соль, №	Продукты перегруппировки $(CH_3)_2N-C \begin{cases} CH_2CH=CH_2 \\ CHX-CY-CH_2 \\ COOCH_3 \end{cases}$			Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
	X	Y	№				C	H	N	C	H	N	
I	H	II	Ia	74**	83—85/3	1,4660	66,73	10,02	7,32	66,96	9,72	7,10	920, 1645, 1735, 3085
II	H	CH ₃	IIa	70	73—74/4	1,4688	67,89	9,86	6,54	68,19	10,03	6,62	920, 1645, 1730, 3090
III	CH ₃	H	IIIa	62	88—89/3	1,4740	68,28	10,26	6,75	68,19	10,03	6,62	920, 1650, 1735, 3090
IV	C ₆ H ₅	H	IVa	59	132—135/1	1,5320	74,99	8,99	5,33	74,68	8,49	5,12	925, 1005, 1650, 1735, 3090
V*	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3 \\ \\ C=C=CH_2 \\ \\ (CH_3)_2NC \\ \\ COOCH_3 \end{array}$		Va*	45	145—146/3	1,4850	71,03	9,89	5,72	70,83	9,78	5,90	920, 1645, 1735, 3085
VI	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3 \\ \\ C=C=CH_2 \\ \\ (CH_3)_2NC \\ \\ COOCH_3 \end{array}$		VIa	61	79—81/7	1,4910	68,77	8,93	6,49	68,85	9,16	6,69	920, 1645, 1735, 1970, 3090

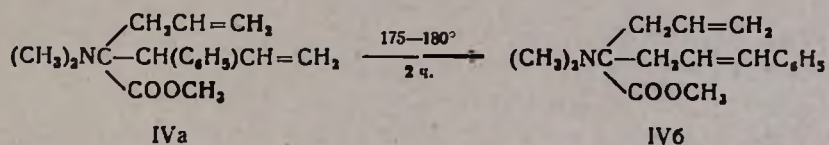
* У азота пентаметилсеновая группа.

** Выход в спиртовой среде 16%.

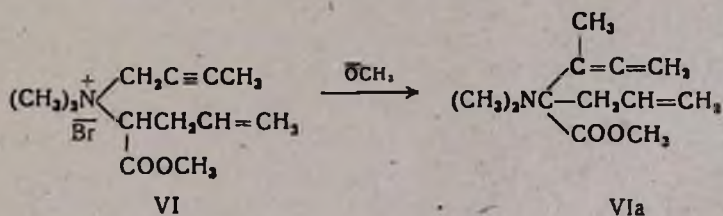
Как видно из данных таблицы, под действием эфирной суспензии метилата натрия главным направлением реакции является стивенсовская перегруппировка (путь *a*), приводящая к образованию труднодоступных аминоэфиров с разветвленной структурой с хорошими выходами. Продуктов расщепления получается лишь 8—16%.

Из таблицы видно также, что на выход продукта перегруппировки заметное влияние оказывает природа алкильных групп у азота (соли I и V).

Следует отметить, что при перегонке аминоэфир IVa частично подвергается термической изомеризации с образованием соединения IVб. Выделить IVa в практически чистом виде удастся при очень быстрой перегонке небольшими порциями на предварительно нагретой масляной бане. Для получения чистого IVб продукт перегруппировки IVa предварительно нагревается 2 часа при 175—180°, затем перегоняется.

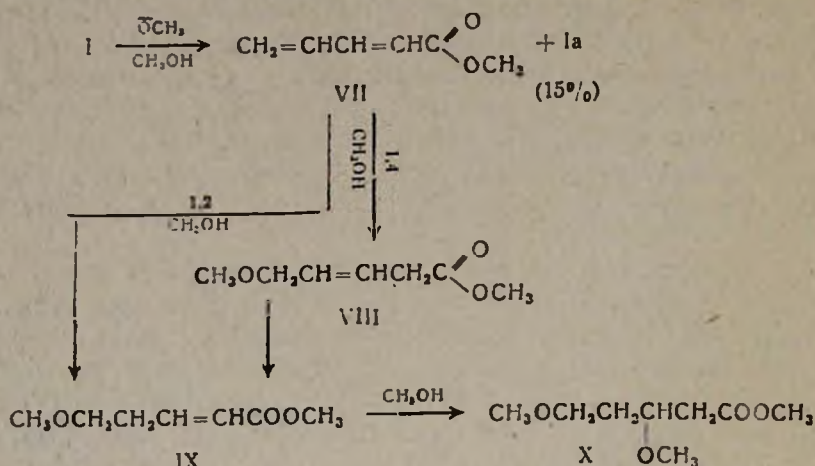


Перегруппировка соли VI, содержащей в качестве мигрирующей 2-бутилильной группы, сопровождается изомеризацией этой группы с образованием аминоэфира VIa с алленовой группировкой.



Строение продуктов перегруппировки (Ia—VIa) доказано методами ИК и ПМР спектроскопии, а чистота проверена ГЖХ.

Как и следовало ожидать, при переходе от эфирной среды к спиртовой выход продуктов расщепления резко увеличивается, а перегруппировки падает. Так, на примере соли I показано, что при проведении реакции в метаноле (28—30°) получается всего лишь 16% продукта стивенсовской перегруппировки. Наряду с этим получается сложная смесь неаминных продуктов расщепления—метиловый эфир 2,4-пентадиеновой кислоты VII и продукты присоединения метилового спирта к последнему, которым, согласно данным ГЖХ, ПМР, ИКС и элементного анализа, приписываются структуры VIII—X.



В ИК спектре смеси соединений VIII—X имеются ярко выраженное поглощение в области 1660 и слабо выраженное в области 1635 см^{-1} , характерные двойным связям соединений VIII и IX, соответственно. Эти данные указывают на то, что содержание эфира IX в смеси невелико.

В спектре ПМР смеси вышеуказанных соединений (VIII—X) интегральная интенсивность сигналов от протонов у двойной связи получается гораздо меньше, чем это соответствует ненасыщенным эфирам VIII и IX.

Исходя из данных ПМР спектроскопии и элементного анализа можно сделать вывод, что в смеси продуктов присоединения основную часть составляет продукт X. Последний может образоваться как непосредственно из продукта 1,2-присоединения (IX), так и из продукта 1,4-присоединения (VIII) через IX. Не исключается, что оба продукта IX и X образуются из VIII, т. к. эфиры с β,γ -кратной связью под действием основных агентов легко изомеризуются в α,β -ненасыщенные аналоги [2].

Строение соединений VIII—X подтверждено также результатами расщепления иодистого триметил(1-карбометокси)-3-бутениламмония (XI) под действием метилата натрия. При этом получают те же неаминные продукты расщепления, что и в случае соли I.

Показано, что VIII—X образуются* и при взаимодействии метилового эфира 2,4-пентадиеновой кислоты (VII) с метилатом натрия в условиях перегруппировки.

Экспериментальная часть

Для снятия спектров использовались ИК спектрометры UR-20 и UR-10, ПМР спектрометр «Perkin-Elmer R-12B» (ПМР, 60 мгц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС. ГЖХ соединений проводилась на приборе «Хром-31» с катаромет-

* Показано качественно по ГЖХ.

ром (колонка—алиэзон 5%, твин 10% на целите, скорость Не 60—80 мл/мин, $l = 1,2$ м, $d = 6$ мм).

Общее описание. К 0,03—0,05 моля соли в 30—40 мл эфира добавлялось двойное мольное количество метилата натрия*. Реакционная колба время от времени встряхивалась и охлаждалась водой. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась 15—20 мин. при 30—35°, затем добавлялась вода. Верхний эфирный слой отделялся, нижний экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушивались над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты реакции (табл.).

Продукты расщепления—диалкилаллил- и диметил(2-бутенил)амины, идентифицировались по ГЖХ сравнением с известными образцами (8—16%). Образование соответствующих неаминных продуктов установлено на примере солей I, V и VI, приводящих к метиловому эфиру 2,4-пентадиеновой кислоты (3—5% в смеси по ГЖХ).

Перегруппировка бромистого диметилаллил(1-карбметокси-4-фенил-3-бутенил)аммония (IV). а). Опыт проведен аналогично общему описанию. Продукт перегруппировки, полученный из 3 г (0,008 моля) соли IV и 0,016 моля метилата натрия, быстро перегонялся на предварительно нагретой масляной бане (160°). Получено 1,3 г (59,5%) 3-фенил-4-диметиламино-4-карбметокси-1,6-гептадиена (IVa), т. кип. 132—135°/1 мм; n_D^{20} 1,5320 (табл.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,1—2,7 м (CH_2), 2,32 с [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$], ~3,4—3,7 м (CH), 3,49 с (OCH_3), ~4,7—5,5 м (4H, $\text{CH}_2=$), ~5,6—6,7 м (2H, $\text{CH}=$), ~7,1—7,3 м (C_6H_5).

б) Опыт проведен аналогично общему описанию с той лишь разницей, что после отгонки эфира остаток нагревался 2 часа при 175—180°, затем перегонялся. Из 15 г (0,042 моля) соли IV и 0,085 моля метилата натрия получено 5,4 г (47%) 1-фенил-4-диметиламино-4-карбметокси-1,6-гептадиена (IVб), т. кип. 153—155°/1 мм, n_D^{20} 1,5370. Найдено %: С 75,02; Н 8,82; N 5,41. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 74,68; Н 8,49; N 5,12. ИК спектр, ν , см^{-1} : 925, 1005, 1600, 1640, 1650, 1735, 3040, 3070, 3090. Спектр ПМР, δ , м. д.: ~2,2—3,8 м (4H, CH_2), 2,50 с [$\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 7,71 с (OCH_3), ~4,8—5,5 м ($\text{CH}_2=$); 5,4—6,5 м (3H, $\text{CH}=$ и $\text{CH}=\text{CH}$), ~7,2—7,5 м (C_6H_5).

Взаимодействие бромистого диметилаллил(1-карбметокси-3-бутенил)аммония(I) с метилатом натрия в метиловом спирте. К 10,6 г (0,038 моля) соли I добавлялось 0,08 моля метилата натрия в 15 мл метанола. После окончания экзотермической реакции смесь в течение часа оставлялась при комнатной температуре, затем добавлялись эфир и вода по 100 и 10 мл, соответственно. Эфирный экстракт подкислялся, отделялся верхний слой и высушивался над сульфатом магния. Перегонкой из колбы с дефлегматором (20 см) получено: 1) 1,5 г (35,2%) метилового эфира 2,4-пентадиеновой кислоты (VII), т. кип. 76—77°/64 мм, n_D^{20} 1,4820. Найдено %: С 64,42; Н 7,34. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено %: С 64,28;

* Для начала реакции иногда добавляются 2—3 капли метанола.

Н 7,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603, 1645, 1730 [3]. Спектр ПМР, δ , м. д.: 3,23с (3Н, OCH_3), 4,9—7,0 м (5Н, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). 2) 0,9 г смеси метиловых эфиров 5-метокси-3-пентеновой (VIII), 5-метокси-2-пентеновой (IX) и 3,5-диметоксипентановой (X) кислот, перегнавшейся при 90—93°/14 мм. Найдено %: С 56,24; Н 8,13. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,33 (для VIII и IX). $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,09 (для X). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 (дизамещенная двойная связь), 1635 (сопр. дизамещенная двойная связь), 1725—1735 (сложноэфирная группировка). В спектре ПМР интегральная интенсивность протонов у двойной связи $\delta_{\text{CH}=\text{CH}}$ 5,5—7,0 м. д.) в соединениях VIII и IX при сравнении с протонами метоксигруппы (в карбметоксиметильной группировке) соответствует 0,7 протона вместо двух.

Реакционный остаток обрабатывался ненасыщенным раствором гидроокиси калия (0—5°) и экстрагировался эфиром. Перегонкой получено 1,2 г (15%) Ia, т. кип. 88—90°/5 мм, n_D^{20} 1,4662 (табл.).

В эфирном отгоне титрованием обнаружено 0,0224 моля (58,9%) диметилаллиламина (идентифицирован по ГЖХ сравнением с известным образцом).

Взаимодействие иодистого триметил(1-карбметокси-3-бутенил)аммония (XI) с метилатом натрия. Смесь 9 г (0,03 моля) соли XI и 0,045 моля полутвердого* метилата натрия в 20 мл эфира нагревалась в течение 3 час. при 33—35° в колбе с обратным холодильником, соединенным с поглотителем, содержащим титрованный раствор соляной кислоты. По окончании нагревания к смеси добавлялось 5 мл воды. Смесь хорошо встряхивалась, эфирный слой отделялся, высушивался над сульфатом магния и перегонялся. Получено 1,8 г (53%) метилового эфира 2,4-пентадиеновой кислоты (VII), т. кип. 76—77°/65 мм, n_D^{20} 1,4810 и 0,8 г смеси эфиров VIII—X, перегнавшейся при 88—92°/14 мм. Найдено %: С 56,64; Н 8,38. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,33 (для VIII и IX). Вычислено %: С 54,54; Н 9,09 (для X). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1635, 1725—1735.

Соединения VII—X по ГЖХ, идентифицировались сравнением с образцами, полученными из предыдущего опыта.

Согласно данным ГЖХ до перегонки процентное соотношение продуктов VII—X* в смеси составляет 75 : 7 : 18, соответственно.

В результате реакции по титрации установлено образование 0,0227 моля (75,6%) триметиламина, т. пл. пикрата 215°.

Ниже приводятся спектры ПМР (δ , м. д.) соединений Ia, IIIa, VIa (табл.). Ia: 1,95 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], ~2,0—2,3 м (4Н, CH_2), 3,03 с (OCH_3), ~4,5—5,0 м (4Н, $\text{CH}_2=$), ~5,1—5,9 м (2Н, $\text{CH}=\text{}$). IIIa: 0,93 и 1,03 два д (CH_2C , $J \approx 2\text{Hz}$), 2,22 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], ~2,75 м (CH), 3,54 и 3,60 два с (OCH_3), ~4,8 м (4Н, $\text{CH}_2=$), 5,8 м (2Н, $\text{CH}=\text{}$). VIa: 5,1—7,7 м ($\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2,1—2,6 м (CH_2), 2,26 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3,50 с (OCH_3), ~4,5—4,7 м ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$), ~4,7—5,2 м ($\text{CH}_2=$), 5,5—5,2 м ($\text{CH}=\text{}$).

* Метанол отогнан не полностью.

** На хроматограмме VIII и IX не разделяются.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXL. ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ԿԱՐԲԱԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ԵՎ β -ՊԵՏԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐՈՒՄ

Ս. Տ. ԺՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ β , γ -չհագեցած խմբի հետ մեկտեղ β -պոկման ընդունակ 1-կարբալօքսի-3-բուտենիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նատրիումի մեթիլատի աղդեցությամբ եթերային միջավայրում հիմնականում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման՝ առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով ամինոէթերներ, 1 աղի օրինակի վրա հաստատվել է, որ սպիրտային միջավայրում հիմնականում տեղի ունի պոկման ռեակցիա:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXL. BEHAVIOUR OF AMMONIUM SALTS CONTAINING SUBSTITUTED
CARBALKOXYMETHYL GROUPS IN THE STEVENS REARRANGEMENT
AND β -ELIMINATION REACTIONS

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

It has been shown that ammonium salts, containing a β , γ -unsaturated group together with a 1-carbalkoxy-3-butenyl group capable of β -elimination, undergo mainly a Stevens rearrangement with the formation of branched aminoethers under the action of ethereal sodium methoxide. It has been established that primarily an elimination reaction occurs in an alcoholic medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. C. Jones, Ch. R. Hauser, J. Org. Chem., 27, 806 (1962).
2. Химия алкенов, под ред. С. Патай, ИЛ, Л., 1969, стр. 234.
3. A. Adlerova, Coli. Czech., 25, 226 (1969).