

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+547.33'34+547.435

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИЙ СТИВЕНСОВСКОЙ  
 ПЕРЕГРУППИРОВКИ И ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ  
 СОЛЕЙ ДИАЛКИЛ(3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛ)КАРБАЛКОКСИ-  
 МЕТИЛАММОНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭФИРНОЙ  
 СУСПЕНЗИИ АЛКОГОЛЯТА НАТРИЯ

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

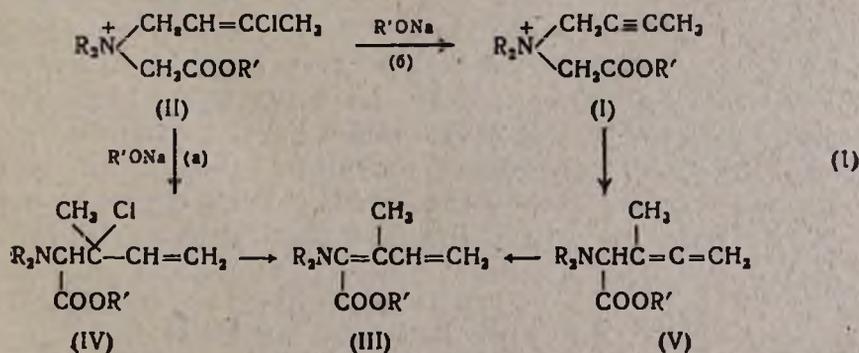
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 V 1978

Установлено, что при взаимодействии бромистой соли диметил(3-хлор-2-бутенил)-карбалкоксиметиламмония с эфирной суспензией метилата натрия сначала имеет место 3,2-перегруппировка Стивенса, а затем—дегидрохлорирование с образованием эфира 2-диалкиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты.

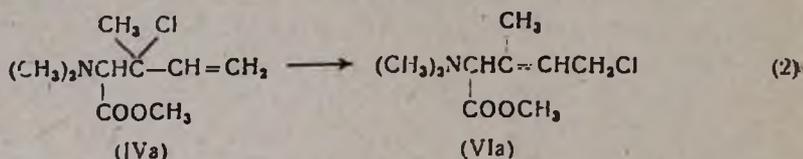
Библ. ссылок 1.

Ранее сообщалось [1], что аммониевые соли, содержащие наряду с карбалкоксиметильной группой 2-бутильную (I) или 3-хлор-2-бутильную (II) группу, под действием соответствующего алкоголята натрия в эфире подвергаются перегруппировке с образованием эфиров 2-диалкиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты (III). Образование одного и того же конечного продукта из солей I и II свидетельствовало о том, что в случае соли II наряду с перегруппировкой имеет место также дегидрохлорирование по схеме 1, включающей две возможные последовательности для этих реакций.

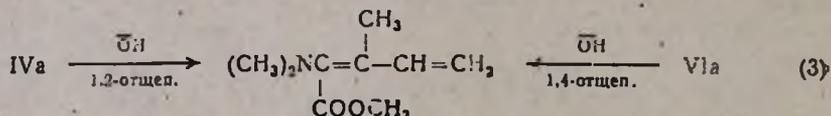


Настоящее сообщение посвящено выяснению последовательности этих реакций на примере соли IIa ( $R=CH_3$ ).

Можно было ожидать, что при применении эквимольного количества метилата натрия в случае пути (а) удастся зафиксировать образование хлорсодержащего аминоэфира IV. И действительно, в указанных условиях из соли IIa образуются хлорсодержащий продукт (в основном), диеновый аминоэфир IIIa и следы алленового аминоэфира Va. Однако в ИК спектре продуктов наряду с поглощением  $1645\text{ см}^{-1}$ , характерным для концевой винильной группы, имеется и поглощение  $1670\text{ см}^{-1}$  трехзамещенной двойной связи, что можно объяснить частичной аллильной изомеризацией первоначально образовавшегося хлорсодержащего продукта IVa в соединение VIa по схеме 2.



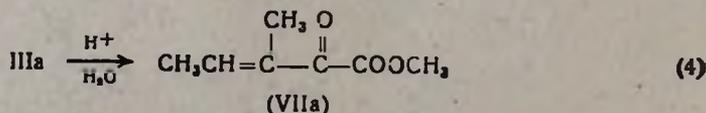
Экспериментальным подтверждением этого предположения является превращение смеси хлорсодержащих продуктов IVa и VIa в сопряженный диеновый аминоэфир IIIa под действием водно-спиртового раствора едкого кали.



По данным элементного анализа, молярное соотношение хлорсодержащих продуктов (IVa и VIa) и сопряженного диенового аминоэфира (IIIa) в продуктах реакции равно 1,5 : 1.

Для выяснения пути образования сопряженного диенового аминоэфира IIIa нами изучалась перегруппировка соли Ia в присутствии эквимольного количества метилата натрия. Продуктами реакции оказались алленовый (Va) и сопряженный диеновый (IIIa) аминоэфиры. Согласно ГЖХ, процентное соотношение этих продуктов в смеси составляет 70 и 30, соответственно. Таким образом, в этом случае основным продуктом является алленовый аминоэфир (Va). Как уже указывалось, в случае соли IIa образуются лишь следы алленового эфира (Va). Эти результаты дают нам основание считать, что в случае соли IIa образование IIIa происходит по пути (а) схемы 1.

Для выделения алленового эфира (Va) смесь подвергалась кислотной обработке, при этом из IIIa образуется кетоэфир VIIa [1].



Обычной обработкой выделялся алленовый аминоэфир Va, который очень легко подвергается изомеризации в IIIa под действием щелочи. Это находится в согласии с результатами перегруппировки солей I в присутствии избытка щелочи, приводящей исключительно к эфиру III [1].

### Экспериментальная часть

Для снятия спектров использовали ЯМР спектрометр «Perkin Elmer R-12B» (ПМР, 60 Мгц), ИК спектрометр UR-20. ГЖХ проведено на приборе «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мл/мин,  $l=1,2$ ,  $d=6$  мм).

*Взаимодействие хлористого диметил(3-хлор-2-бутенил)карбметоксиметиламмония(II) с метилатом натрия.* К 12,1 г (0,05 моля) соли I в 50 мл абс. эфира при перемешивании по порциям добавлялось 0,05 моля метилата натрия. После окончания экзотермической реакции смесь 5 мин. нагревается при 30—35°, затем добавляется дистиллированная вода. Эфирный слой отделяется и высушивается над сульфатом магния. Перегонкой получено 5,9 г смеси метиловых эфиров 2-диметиламино-3-хлор-3-метил-4-пентеновой (IVa), 2-диметиламино-3-метил-5-хлор-3-пентеновой (VIa) и 2-диметиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой (IIIa) кислот с средним мол. весом 192\*, т. кип. 68—76°/5 мм. Найдено %: С 58,01; H 8,27; Cl 11,41; N 7,40. ИК спектр.  $cm^{-1}$ : 1640, 3095 (несопряженная концевая двойная связь), 1590, 1620, 3095 (сопряженная диеновая группировка), 1725, 1745 (сопряженная и несопряженная карбонильные группы), 1670 (замещенная двойная связь).

Титрованием реакционного остатка установлено образование 0,323 г-ат ионного хлора на моль исходной соли.

*Взаимодействие смеси эфиров IIIa, IVa и VIa с водно-спиртовым раствором КОН.* К 2 г (0,0104 моля) смеси эфиров IIIa, IVa и VIa добавляется 2,5 мл 4 н водно-спиртового раствора едкого кали. Реакционная колба встряхивается и через 5 мин. добавляется эфир и дистиллированная вода. Перегонкой эфирного экстракта получено 1,3 г (76%) аминоэфира IIIa с т. кип. 78—80°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4980 [1].

Титрованием водного слоя установлено образование 0,647 г-ат ионного хлора на моль исходной смеси.

*Перегруппировка хлористого диметил(2-бутенил)карбметоксиметиламмония (Ia) под действием эквивалентного количества метилата натрия.* Аналогично предыдущему опыту из 10,2 г (0,05 моля) соли Ia и 0,05 моля метилата натрия получено 5,5 г (65%) смеси метиловых эфиров 2-диметиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой (IIIa) [1] и 2-диметиламино-3-метил-3,4-пентадиеновой (Va) кислот, соотношение которых (по ГЖХ) в смеси составляет 30 и 70%, соответственно.

\* Определено по данным элементного анализа.

4 г смеси (IIIa и Va) подкисляются 3M водным раствором соляной кислоты. Через полчаса реакционная смесь экстрагируется эфиром. Эфирная вытяжка высушивается над сульфатом магния и перегоняется. Получено 0,8 г (20%) метилового эфира метилэтилиденпировиноградной кислоты, т. кип. 77—79°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4565 [1]. К остатку добавляется эфир и осторожно (10—15°) обрабатывается бикарбонатом натрия. Перегонкой эфирного экстракта получено 2,4 г (60%) алленового аминоэфира (Va), т. кип. 56—57°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4660. Найдено %: С 63,65; Н 9,10; N 7,85. Вычислено %: С 63,96; Н 8,87; N 8,28. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1980 (аллен. группировка), 1745 (карбонил. группа). Спектр ПМР: 1,72 т (3H,  $CH_3C=$ ), 2,32 с (6H,  $(CH_3)_2$ ), 3,53 искаженный т (1H, CH), 3,66 с (3H,  $CH_3O$ ), 4,7 м (2H,  $CH_2$ ).

*Изомеризация метилового эфира 2-диметиламино-3-метил-3,4-пентадиеновой кислоты (Va) в метиловый эфир 2-диметиламино-3-метил-2,4-пентадиеновой кислоты (IIIa).* К 1,5 г алленового аминоэфира (Va) добавляется 1 мл 3M водно-спиртового раствора едкого кали. Смесь взбалтывается 5 мин., затем добавляется эфир и вода. Перегонкой эфирного экстракта получено 1,2 г (80%) диенового аминоэфира (IIIa), т. кип. 78—80°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4980 [1].

ԴԻԱԼԿԻԼ(3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻԼ)ԿԱՐԲԱԼԿՕՄԻՄԵԹԻԼ ԽՄԲԵՐ  
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԱՆ ՎԵՐԱ-  
ԽՄՐԱՎՈՐՄԱՆ ԵՎ ԳԵՀԻԴՐՈՀԱԼՈԳԵՆԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻ  
ՀԱԶՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ԱԼԿՈՀՈԼԱՏԵ  
ԵԹԵՐԱՅԻՆ ՍՈՒՍՊԵՆԶԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Ս. Մ. ՕԶԱՆԶԱՆՅԱՆ, Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ նատրիումի ալկոհոլատի եթերային սուսպենզիայի հետ փոխազդելիս դիալկիլ(3-քլոր-2-բուտենիլ)կարբալկօքսիմեթիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերը նախ ենթարկվում են ստիվենսյան 3,2-վերախմբավորման, ապա դեհիդրոհալոգենացման:

## SEQUENCE OF THE STEVENS REARRANGEMENT AND DEHYDROHALOGENATION REACTIONS IN DIALKYL- (3-CHLORO-2-BUTENYL)-CARBALKOXYMETHYL AMMONIUM SALTS

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

It has been shown that when dialkyl(3-chloro-2-butenyl)-carbalkoxymethyl ammonium salts are treated with sodium alkoxide in an ether solution the Stevens 3,2-rearrangement takes place followed by dehydrohalogenation.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 407 (1976).