

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.958+547.333'5+547.491

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛII. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА СОЛЕЙ АММОНИЯ,
СОДЕРЖАЩИХ КАРБАЛКОКСИМЕТИЛЬНУЮ И
ЦИАНМЕТИЛЬНУЮ ГРУППЫ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 IV 1980

Показано, что стивенсовская перегруппировка солей аммония, содержащих карбалкоксиметильную и цианметильную группы, сопровождается аллильной изомеризацией цианметильной группы с образованием диеновых аминоэфиров, содержащих азот в сопряженной цепи.

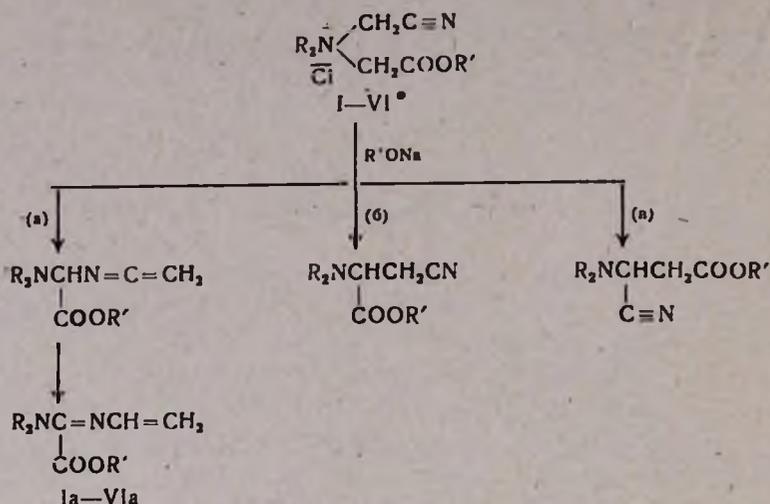
Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Аммониевые соли, содержащие карбалкоксиметильную или цианметильную группу наряду с β, γ -непредельной, участвуют в перегруппировке Стивенса, причем принимающей является карбалкоксиметильная или цианметильная группа [1, 2].

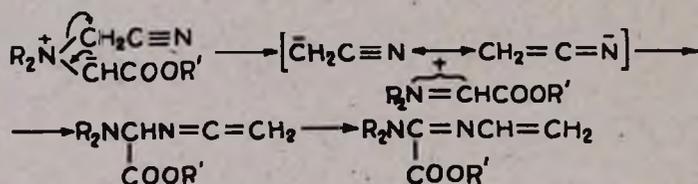
Настоящая работа посвящена перегруппировке аммониевых солей I—VI, содержащих одновременно карбалкоксиметильную и цианметильную группы (табл.). Для перегруппировки этих систем теоретически возможны следующие направления (см. схему на стр. 224).

По путям а) и б) цианметильная группа является мигрирующей (3,2- и 1,2-перегруппировки), а по в) — принимающей.

Исследования показали, что взаимодействие солей I—VI с эфирной суспензией алкоголята натрия идет по направлению а), приводящему к образованию диеновых аминоэфиров Ia—VIa, содержащих азот в сопряженной цепи. Миграция цианметильной группы может происходить по трем известным механизмам. Миграция через пятичленное циклическое переходное состояние, включающая нуклеофильную атаку на азот цианметильной группы, или миграция по ионно-радикальному механизму мало вероятны. Рассмотрение литературного материала показывает, что обычно радикальная реакция имеет место при 1,2-перегрупп-



пировке Стивенса и, в основном, в более жестких условиях. Мы отдаем предпочтение механизму, включающему промежуточное образование поной пары, чему может способствовать отрицательный индукционный эффект нитрильной группы.



При взаимодействии солей I—VI с алкоголятом натрия получают и продукты отщепления—эфиры и нитрилы N,N-диалкилглидина (3—8%), и некоторое количество смолы.

Как видно из таблицы, природа алкильных групп у азота оказывает некоторое влияние на выход продукта перегруппировки, в то время как в сложноэфирной группировке такого влияния не наблюдается.

На примере соли I изучено влияние температуры на перегруппировку. Показано, что при повышении температуры от 30—35° (табл.) до 50—55 и 75—80° выход продукта перегруппировки заметно увеличивается. Однако при этом образуются побочные продукты, процентное содержание которых в смеси составляет по ГЖХ 6—10%.

Строение продуктов перегруппировки Ia—VIa установлено ИК и ПМР спектрами, а чистота проверена по ГЖХ. В ИК спектрах соединений Ia—VIa имеются поглощения, характерные для сопряженной диеновой группировки (910—925, 955—960, 1590—1605, 3100—3110 cm^{-1}) и карбалкокисильной группы (1740—1750 cm^{-1}). Некоторое отклонение поглощения карбонильной группы от сопряженной, по-видимому, объясняется наличием в молекуле двух конкурирующих сопряжений [3].

Таблица

Результаты взаимодействия солей I—VI с метилатом натрия при 30—35°

Соединение	Исходная соль		Продукт перегруппировки $R_2NC=NCH=CH_2$ COOR'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
	R_2	R'					C	H	N	C	H	N
I	(CH ₃) ₂	CH ₃	Ia	45	92—93/4	1,5075	54,19	7,87	17,58	53,84	7,69	17,95
II	(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	IIa	47	95—96/3	1,5090	56,80	8,20	16,02	56,47	8,23	16,44
III	(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	IIIa	54	114—116/12	1,5070	58,35	8,76	15,29	58,70	8,70	15,21
IV	(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	IVa	58	97—99/2	1,5018	60,95	9,18	13,85	60,60	9,09	14,14
V	(CH ₂) ₅	CH ₃	Va	60	119—121/4	1,5060	60,97	8,29	14,66	61,22	8,16	14,28
VI	O(CH ₂ CH ₂) ₂	CH ₃	VIa	55	126—128/1	1,5100	54,40	6,85	13,78	54,54	7,07	14,14

В спектрах ПМР этих соединений наряду с сигналами от протонов алкильных групп у азота и сложноэфирной группировки четко проявляются сигналы от протонов винильной группы в области $\sim 4,2-6,7$ м. д. Для наглядности на рисунке приводится спектр ПМР соединения IIIa.

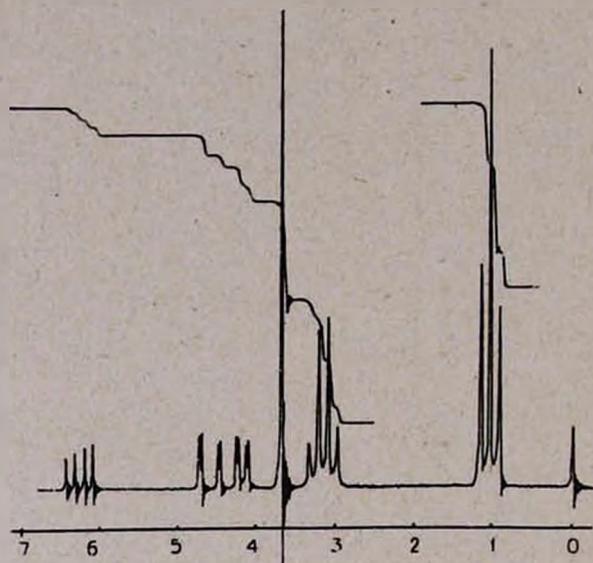


Рис. Спектр ПМР соединения IIIa при 60 МГц.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах UR-20 и UR-10, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц). В качестве стандарта использовался ТМС. ГЖХ полученных соединений проводилось на приборе «Хром-31» с катарометром (колонка— алиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60–80 мл/мин, $l=1,2$ м, $d=6$ мм, температура 150–180°).

Общее описание. К 0,02–0,04 моля соли в 20–30 мл эфира добавлялось двойное мольное количество метилата натрия*. Реакционная колба время от времени встряхивалась и при необходимости охлаждалась. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась 10–15 мин при 30–35°, затем добавлялась вода. Эфирный слой отделялся, нижний экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушились над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты перегруппировки (табл.).

Продукты расщепления—эфиры и нитрилы N,N-диалкилглицина ($\sim 3-8\%$), идентифицированы по ГЖХ сравнением с известными образцами.

* Для начала реакции иногда добавлялось несколько капель метанола или ДМСО.

Взаимодействие хлористого диметилкарбметоксиметилцианметил-аммония (I) с метилатом натрия. 5,8 г (0,03 моля) соли I в 15 мл бензола нагревалось при 50—55°, затем добавлялось 0,06 моля метилата натрия. Через 15 мин реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры и добавлялась вода. Далее обработка опыта проводилась аналогично общему описанию. Получено 2,7 г вещества, в котором метиловый эфир 2-диметиламино-3-аза-2,4-пентадиеновой кислоты (Ia) составляет 94% (по ГЖХ). Выход 51%.

При 75—80° опыт проведен аналогично предыдущему с той лишь разницей, что реакционная смесь нагревалась 10 мин, затем подвергалась обработке. Из 5,8 г (0,03 моля) соли I и 0,06 моля метилата натрия получено 2,8 г вещества с содержанием в смеси 94% Ia (по ГЖХ). Выход 54%.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

**CLII. ԿԱՐԲԱԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ ԵՎ ՏԻԱՆՄԵԹԻԼ ԿՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՅԻՎԵՆՅԱՆ ՎԵՐԱԿՄԵՐԱՎՈՐՈՒՄԸ**

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ միաժամանակ կարբալկօքսիմեթիլ և ցիանմեթիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվենյան վերախմբավորումը ուղեկցվում է ցիանմեթիլ խմբի ալիլային իզոմերումով, առաջացնելով դիենային ամինոէսթերներ, որոնք զուգորդված շղթայում պարունակում են ազոտ:

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

**CLII. STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
CARBALKOXYMETHYL AND CYANOMETHYL GROUPS**

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

It has been shown that in ethereal solution of sodium alkoxide the Stevens rearrangement reaction of ammonium salts containing carbalkoxymethyl and cyanomethyl groups leads to the formation of dienic aminoesters with a nitrogen atom in the conjugated carbon chain.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджянян, ДАН Арм. ССР, 58, 100 (1974).
2. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджянян, А. Т. Бабалян, Авт. свид. СССР, № 732249, Булл. изобр., № 17, 1980.
3. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 75.