

7. Гюльназарян А. Х., Киноян Ф. С., Саакян Т. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 2, с. 117.
8. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Гарбузова И. А., Алексанян В. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 297.
9. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Чуркина Н. П., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 29.
10. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Нелюбин Б. В., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 126.
11. Palmer C. S., McWharter P. W. — Organic Syntheses. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1946, coll. vol. 1, p. 245.
12. Gopper R. M., Davidson L. H. — Organic Syntheses. N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1946, coll. vol. 1, p. 480.
13. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. I, с. 309.
14. Mc Elvain S. M., Davie W. R. — J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, № 5, p. 1816.
15. Corey E. J. — J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, № 1, p. 2301.
16. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. III, с. 685, 686, 808.
17. Яновская Л. А., Теренцев А. П., Белецкий Л. И. — ЖОХ, 1952, т. 22, вып. 9, с. 1594.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 294—300 (1986 г.)

УДК 547.514+547.463+547.848.34

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХСIV. НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 1,1-ДИАЛКОКСИКАРБОНИЛ-2-МЕТИЛЕН- ЦИКЛОПЕНТЕНОВ-3

С. Т. КОЧАРЯН, Л. Х. ГАМБУРЯН, Т. Л. РАЗИНА,
С. М. ОГАНДЖАНЫН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1986

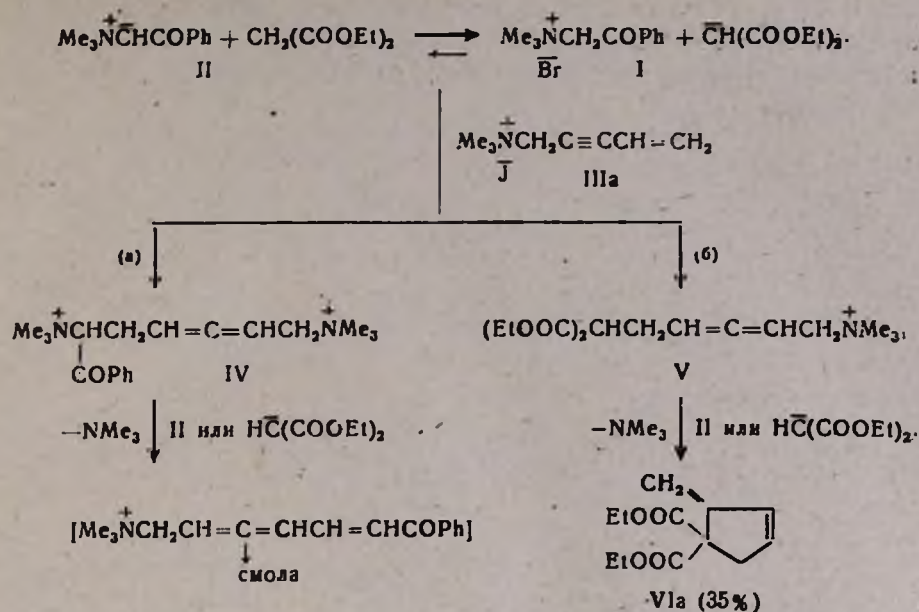
При изучении алкилирования смесей илида II и диалкиловых эфиров малоновой кислоты солями триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммония III выделены лишь продукты алкилирования производных малонового эфира, которые в условиях реакции подвергаются внутримолекулярной C—C -циклизации с образованием 1,1-диалкокси-2-метиленциклопентенов-3 с хорошими выходами. Показано, что в реакции алкилирования в качестве СН-кислоты можно использовать и ацетоуксусный эфир.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что при действии аллилбромида на заранее приготовленную смесь илида II, генерированного из триметилфениламмонийбромида (I), и малонового эфира в основном алкилируется малоновый эфир [1].

В продолжение этих исследований изучено взаимодействие смесей илида II и диалкиловых эфиров малоновой кислоты с триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммонийидами (III). При взаимодействии смеси илида II и этилмалоната с солью III нам не удалось выделить продукт, образовавшийся из илида.

Возможно, промежуточно образующаяся диаммониевая соль IV в условиях реакции быстро расщепляется, а полученное неустойчивое мономмониевое соединение осмоляется (путь а).

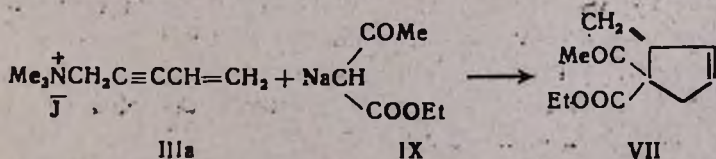


В пользу этого предположения говорит тот факт, что при взаимодействии илида II с солью IIIa в отсутствие малонового эфира с 53% выходом образуется триметиламин. Одновременно образуется большое количество смолы. При наличии в смеси малонового эфира, очевидно, именно он, а не ирид II, подвергается алкилированию солью IIIa. Однако вместо продукта присоединения V был выделен циклический эфир—1,1-диэтоксикарбонил-2-метиленциклопентен-3 (VIa) (путь б).

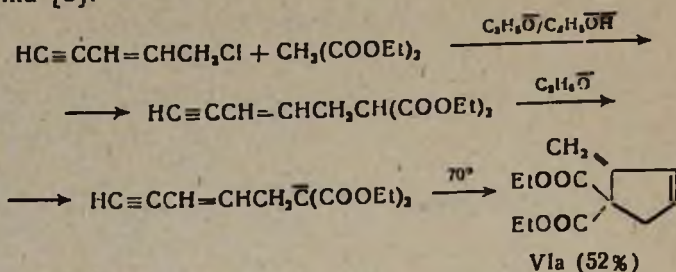
Неожиданное образование производного циклопентена представлялось интересным, и эта реакция нами изучена более подробно. В первую очередь интересно было выяснить, как влияет отсутствие илида II на выход производного циклопентена. Показано, что в аналогичных условиях при взаимодействии соли I с натриймалоновым эфиром продукт VIa получается с большим выходом (55%).

С целью повышения выхода продукта VIa нами разработаны оптимальные условия реакции. В частности, варьированием растворителя (ДМСО, ДМФА), температуры (40—90°) и продолжительности нагревания было найдено, что наилучший выход (65—67%) достигается при нагревании исходных веществ в ДМСО в течение 2—2,5 ч при 70—80° [2]. Далее показано, что реакция с одинаковым успехом идет и при замене соли I диэтилметил(пентен-4-ин-2-ил)аммониййодидом (IIIб), а также этилмалоната метил- или бутилмалонатами (табл. 1).

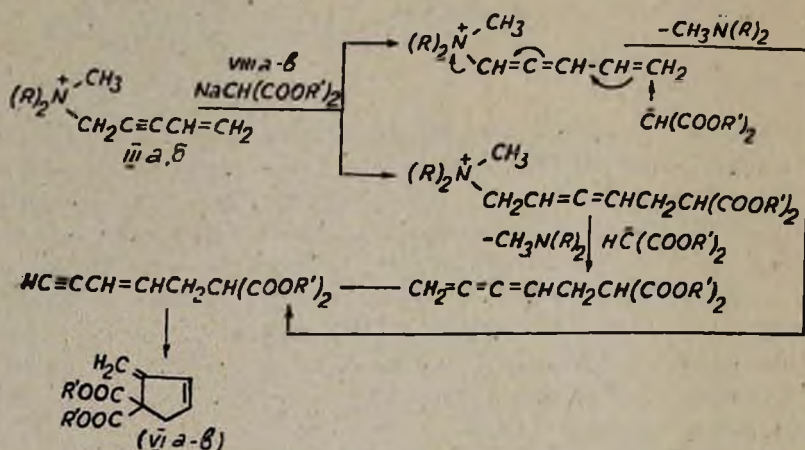
Показано также, что в качестве СН-кислоты в реакции можно использовать и ацетоуксусный эфир. Однако в этом случае выход продукта VII низкий (25%) (табл. 1):



Синтез VIa впервые был осуществлен внутримолекулярной циклизацией пентен-2-ин-4-илмалонового эфира, который, в свою очередь, был получен малоновым синтезом на основе труднодоступного *цис*-1-хлор-2-пентен-4-ина [3].



Учитывая литературные данные [3], образование производного циклопентена VI можно представить следующей схемой:



IIIa: $\text{R}=\text{CH}_3$; IIIб: $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; VIa, VIIIa: $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; VIб, VIIIб: $\text{R}'=\text{CH}_3$;
VIa, VIIIa: $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$

Таким образом, показана возможность взаимодействия четвертичных аммониевых солей III, содержащих пентен-4-ин-2-ильную группу, с СН-кислотами, в частности, с малоновым и ацетоуксусным эфирами с образованием продуктов алкилирования. Доступность исходных соединений, простота проведения эксперимента и хорошие выходы продуктов позволяют предложить эту реакцию в качестве удобного препаративного метода синтеза производных циклопентена с экзометиленовой группой.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-20, спектры ПМР — в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. ГЖХ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка — силиконовый эластомер Е-301 5% или апиезон 5% на «Chromatol N-AW-HMDS» (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 170—220°, $l=2$ м, $d=3$ мм.

Взаимодействие смеси иллада II и малонового эфира с триметил (пентен-4-ин-2-ил)аммониййодидом (IIIa). К смеси 7,6 г (0,03 моля) соли I и 6 мл абс. ДМСО при перемешивании добавляли 0,7 г (0,03 моля) натрия. Реакционную смесь перемешивали при 45—50° 1 ч до практически полного растворения натрия. Затем добавляли 4,8 г (0,03 моля) малонового эфира и 7,5 г (0,03 моля) триметил (пентен-4-ин-2-ил)аммониййодида (IIIa). Реакционная колба была соединена с ловушкой, заполненной титрованным раствором соляной кислоты. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре 24 ч, затем нагревали при 40—50° 1 ч. После этого добавляли эфир и воду. Эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. Перегонкой выделено 2,4 г (35%) 1,1-дикарбэтоксн-2-метилэциклопентена-3 (VIa), т. кип. 103—105°/4 мм, n_D^{20} 1,4748, в остатке 0,9 г смолы. Обратным титрованием солянокислого раствора обнаружено 0,0165 моля (55%) триметиламина, т. пл. пикрата 215—216°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Таблица 1

Результаты взаимодействия аммониевых солей IIIa, б с натриймалоновым или ацетоуксусным эфиром

Исходные соединения		Условия реакции			Продукты реакции						
аммоние- вая соль	СН-кис- лота	раствор- итель	темпера- тура, °С	продол- жит., ч	неамин- ный (№)	выход, %	аминный, т. пл. пикрата, °С	выход, %			
IIIa	VIIIa	ДМСО	40—45	16	VIa	60	(CH ₃) ₃ N 215—216	75			
			50—55	4		59		74			
			60—65	3		65		77			
			80—85	2		67		75			
		ДМФА	40—45	16		45		68			
			80—85	2		55		72			
		VIIIб	ДМСО	40—45		16		VIб	55		85
				60—65		3			63		83
				80—85		2			65		85
		ДМФА	40—45	16		42		73			
			60—65	3		45		78			
	VIIIв	ДМСО	80—85	2	VIв	65		84			
		IX	ДМСО	50—60		4		VII	25	55	
IIIб	VIIIa	ДМСО	40—45	16	VIa	55	(C ₂ H ₅) ₃ N CH ₃ 183—184	85			
			60—65	3		58		83			
			80—85	2		60		84			
			ДМФА	40—45		16		48	75		
				60—65		3		52	80		
		VIIIб	ДМСО	40—45	16	VIб	50		81		
				60—65	3		57		82		
				80—85	2		61		86		
			ДМФА	40—45	16		40		74		
				60—65	3		50		78		

Таблица 2

Физико-химические характеристики полученных соединений (VI и VII)

Соединение	Т. кип., °C (мм рт ст)	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР, δ , м. д. (в CCl_4)
			С	Н	С	Н		
VIa	101—103 (3)	1,4750	64,02	6,98	64,37	7,19	895, 920, 965, 1600, 1630, 3090 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$)	1,20 т (6H, CH_2CH_2); 3,10 м (2H, CH_2); 4,18 к (4H, CH_2CH_2 ; $J=6,7$ Гц); 5,22 с (2H, $\text{CH}_2=$); 6,05 м (2H, $\text{CH}=\text{}$)
VIb	96—97 (3)	1,4873	60,09	6,35	61,20	6,04	890, 925, 960, 1600, 1635, 3085 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$)	3,10 м (2H, CH_2); 3,67 с (6H, CH_3O); 5,18 с (2H, $\text{CH}_2=$); 6,02 м (2H, $\text{CH}_2=$)
VIв	123—125 (2)	1,4710	68,12	8,71	68,57	8,57	895, 920, 975, 1605, 1630, 3090 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$)	0,7—1,9 м [14H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$]; 3,06 м (2H, CH_2); 4,02 м (4H, CH_2O); 5,14 с (2H, $\text{CH}_2=$); 9,96 м (2H, $\text{CH}=\text{}$)
VII	88—90 (2)	1,4870	68,41	7,43	68,04	7,22	890, 965, 1600, 1625, 3080 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1730 (COO)	1,22 т (3H, CH_2CH_2 , $J=7$ Гц); 2,07 с (3H, CH_3CO); 3,00 м 4,13 м (2H, CH_2CH_2); 5,17 с (2H, $\text{CH}_2=$); 5,95— 6,10 м (2H, $\text{CH}=\text{}$)

Общая методика синтеза производных цикlopентена VI и VII. К 0,032 моля диалкилмалонового (или ацетоуксусного) эфира в 6 мл абс. ДМСО при перемешивании добавляли 0,032 моля мелко нарезанного натрия. Смесь перемешивали при 50—55° 40—50 мин до практически полного растворения натрия. Затем добавляли 0,016 моля триалкил(пентен-4-ин-2-ил)аммонийиодида (III). Реакционную колбу соединяли с ловушкой, заполненной титрованным раствором соляной кислоты. Смесь нагревали при заданной температуре определенное время, после чего добавляли эфир и воду. Эфирный слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. Перегонкой с дефлегматором выделяли производные цикlopентена VI и VII. Обратным титрованием солянокислого раствора определяли количество образовавшегося триалкиламина, который идентифицировали по температуре плавления пикрата, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Результаты взаимодействия аммониевых солей III с натриймалоновым (ацетоуксусным) эфиром приведены в табл. 1, физико-химические характеристики полученных соединений VI и VII—в табл. 2.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXCIV. 1,1-ԴԻԱԿՕՔՍԻԿԱՐՈՆԻԼ-2-ՄԵԹԻԼԵՆԵԿԼՈԳԵՆՏԵՆ-3-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՈՐ ՈՒՂԻ

Ս. Տ. ԲՈՋԱՐՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱՄԲՈՒՐՅԱՆ, Տ. Լ. ՐԱԶԻՆԱ, Ս. Մ. ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Տրիալկիլ(պենտեն-4-ին-2-իլ)ամոնիումի աղերով (III) իլիդ II-ի և մալոնաթթվի դիալկիլային էսթերների խառնուրդի ալկիլացման ուսումնասիրման ժամանակ անշատված են միայն մալոնային էսթերների ալկիլացման արգասիքները, որոնք ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են ներմոլեկուլային C-C ցիկլացման, լավ ելքերով առաջացնելով 1,1-դիալկոքսի-2-մեթիլեն-ցիկլոպենտեն-3-ներ: Յույց է տրված, որ ալկիլացման ռեակցիայում որպես CH-թթու կարելի է օգտագործել նաև ացետոբացախաթթվի էսթերը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXCIV. A NOVEL ROUTE OF SYNTHESIS OF 1,1-DIALKOXY-CARBONYL-2-METHYLENECYCLOPENTEN-3-ENS

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

During the investigation of the alkylation of a mixture consisting of ilid II and dialkyl malonates with trialkyl-(penten-4-yn-2-yl)ammonium salts only alkylation products of malonates have been isolated, which, under reaction conditions, undergo intramolecular C—C cyclization forming the title compounds in good yields. It has been demonstrated that in alkylation reactions acetoacetic esters may also be used as C—H acids.

1. Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Оганджян С. М., Бабян А. Т. — ЖОрХ, 1981, т. 17, вып. 7, с. 1413.
2. Авт. свид. 925934 (СССР)/Кочарян С. Т., Гамбурян Л. Х., Разина Т. Л., Бабян А. Т. — Бюлл. изобр., 1982, № 17.
3. Мавров М. В., Держинский А. Р., Кучеров В. Ф. — Изв. АН СССР, ХН, 1965, № 8, с. 1460.

Армянский химический журнал, т. 39, № 5, стр. 300—306 (1986 г.)

УДК 542.947+547.333'5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХСV. СИНТЕЗ АМИДОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ α -ДИМЕТИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ СТИВЕНСА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1986

Соли аммония, содержащие наряду с N-метил-, N-бензил- или N-циклогексиламидометильной группу аллильного типа, под действием бензольной суспензии гидроксида калия при 60—65° подвергаются исключительно 3,2-перегруппировке с образованием соответствующих монозамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот. Соли аналогичного строения, содержащие в качестве мигрирующей бензильную группу, в тех же условиях образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммле с большим преобладанием последних. Показано, что соли, содержащие наряду с бутил-2-ильной незамещенную или N-метилзамещенную амидометильную группу, подвергаются исключительно гофманновскому расщеплению.

Табл. 3, библи. ссылок 2.

Ранее нами было показано [1, 2], что синтез незамещенных и N,N-диалкилзамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот с хорошими выходами можно осуществить перегруппировкой Стивенса соответствующих четвертичных аммониевых солей под действием бензольной суспензии гидроксида калия при 60—65°.

Целью настоящей работы является синтез монозамещенных амидов непредельных α -диметиламинокарбонновых кислот на основе перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей N-метил-, N-циклогексил- или N-бензиламидометильную группу.

Исследования показали, что перегруппировку солей Ia-и, содержащих в качестве мигрирующих группы аллильного типа, успешно можно осуществить в указанных выше условиях, а именно под действием гидроксида калия в бензоле при 60—65° (табл. 1).

На примере солей Ib, в, д, е, з, и, содержащих заместители в положении 3 мигрирующей группы, показано, что реакция идет региоспецифично: из возможных конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок имеет место исключительно 3,2-перегруппировка. Выходы продуктов реакции хорошие (60—87%).