

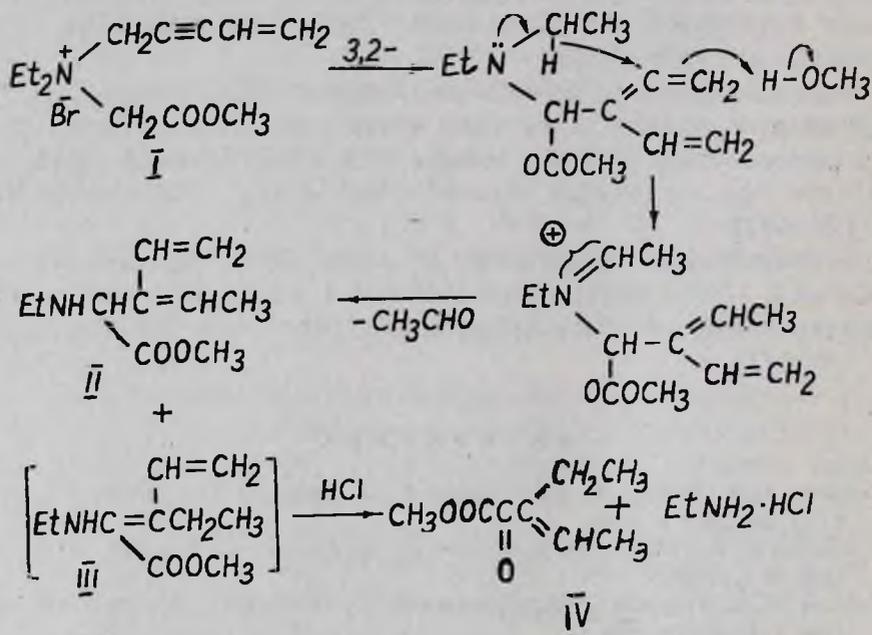
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

NDK 542.921+547.33.34+547.435

ГИДРИДНОЕ СМЕЩЕНИЕ ПРИ СТИВЕНСОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ МЕТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-(ПЕНТЕН-4-ИН-2-ИЛ) ДИЭТИЛАММОНИЙБРОМИДА

Ранее было показано, что диметилметоксикарбонилметил(пентен-4-ин-2-ил)аммонийбромид под действием эфирной суспензии метилата натрия вступает в 3,2-перегруппировку Стивенса [1]. Оказалось, что аналогичным образом ведет себя и пентаметиленовый аналог этой соли.

Неожиданные результаты получены при перегруппировке метоксикарбонилметил(пентен-4-ин-2-ил)диэтиламмонийбромид (I). В аналогичных условиях из соли I были получены, в основном, гидрированные продукты перегруппировки (II, III; 90% в смеси) с одновременным отщеплением одной этильной группы в виде ацетальдегида.



При кислотной обработке образовавшейся смеси енамины III превращается в соответствующий кетоэфир IV.

Следует отметить, что обнаруженное явление наблюдается и в случае других аммониевых систем подобного строения.

Взаимодействие метоксикарбонилметил(пентен-4-ин-2-ил)диэтиламмонийбромид (I) с метилатом натрия. К 7,2 г соли (I) в 15 мл эфира добавляли метилат натрия, полученный из 1,2 г натрия. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили 20 мин, затем добавляли воду и эфир. Органический слой отделяли, сушили суль-

фатом магния и перегоняли. Получили 2,8 г смеси метиловых эфиров 2-этиламино-3-этилиденпентен-4-овой (II) и 2-этиламино-3-этиллпентадиен-2,4-овой (III) кислот с процентным соотношением ~60:40, соответственно (ГЖХ). Из эфирного отгона получили гидразон ацетальдегида, т. пл. 163—164° (1) и 145—146° (2).

Из 2,5 г смеси после обработки 5 мл 2,5 н раствора HCl получили 0,6 г [79,5% из расчета на количество аминокэфира (III) в смеси] метилового эфира 2-оксо-3-этилпентен-3-овой кислоты (IV), т. кип. 87—89° (7 мм рт. ст), n_D^{20} 1,4610. ИК спектр, ν , см⁻¹: 820, 1125, 1245, 1635, 1675, 1730, 3060. Спектр ПМР, δ , м. д. (CCl₄): 0,94 т (3H, CH₃CH₂), 1,92 д (3H, CH₃C=), 2,28 к (2H, CH₃CH₂, J 7,8 Гц), 3,77 с (3H, CH₃O), 6,58 к (1H, CH=, J 6,7 Гц). Найдено, %: С 61,38; Н 8,00. М⁺ 156. С₈H₁₂O₃. Вычислено, %: С 61,53; Н 7,70. М 156,20.

Из реакционного остатка после обработки поташем (0—5°) выделили 1,2 г [74% из расчета на количество аминокэфира II в смеси] аминокэфира II, т. кип. 70—72° (3 мм рт. ст), n_D^{20} 1,4800. ИК спектр, ν , см⁻¹: 920, 975, 1080, 1230, 1635, 1735, 3030, 3090, 3340. Спектр ПМР, δ , м. д. (CCl₄): 1,02 т (3H, CH₃CH₂), 1,53 ш (1H, NH), 1,75 д (3H, CH₃C=), 2,50 к (2H, CH₃CH₂, J 7,4 Гц), 3,59 с (3H, CH₃O), 4,30 с (1H, NCH), 4,7—5,4 м ((2H, CH₂=), 5,74 к (1H, CH₃CH=, J 7,3 Гц), 6,10 м (1H, CH=, J_{транс}- 18,0 Гц, J_{цис}- 11,5 Гц). Найдено %; С 64,92; Н 9,35; N 7,95. С₁₀H₁₇NO₂. Вычислено, %: С 65,57; Н 9,24; N 7,65.

Перегруппировка метоксикарбонилметилпентаметилен(пентен-4-ин-2-ил)аммонийбромиды. Согласно прописи I из 3,0 г исходной соли получили 1,6 г (73%) метилового эфира 2-(N-пиперидил)-3-винилпентадиен-2,4-овой кислоты. ИК спектры, ν , см⁻¹: 920, 990, 1090, 1240, 1590, 1615, 1730, 3020, 3100. Спектр ПМР, δ , м. д. (CCl₄): 1,3—1,8 м (6H, β , γ CH₂), 2,6—3,0 м (4H, α CH₂), 3,6 с (3H, CH₃O), 5,0—5,5 м (4H, CH₂=), 6,0—6,9 м (2H, CH=, J_{транс}- 18,0 Гц, J_{цис}- 11,5 Гц). Найдено, %: С 70,11; Н 8,52; N 6,11. С₁₃H₁₉NO₂. Вычислено, %: С 70,27; Н 9,01; N 6,31.

Анализ ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД, детектор по теплопроводности, колонка 2400 × 6 мм, фаза—силиконовый эластомер Е-301 5% на «Chromaton N-AW», газ-носитель—гелий. ИК спектры снимали на спектрометре «UR-20» в тонком слое, спектры ПМР на «Perkin—Elmer R-12B» (60 МГц). Внутренний стандарт—ГМДС. Масс-спектр снимали на приборе «MX-1320».

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 409.

С. Т. КОЧАРЯН, С. М. ОГАНДЖАНЫН,
Н. П. ЧУРКИНА, В. С. ВОСКАНЯН,
Т. Л. РАЗИНА, А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 II 1990