

УДК 542.921 + 547.333.4 + 547.435

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян,
 С. Т. Кочарян, С. М. Оганджаниян

Перегруппировка Стивенса с участием карбалкоксиметильной группы

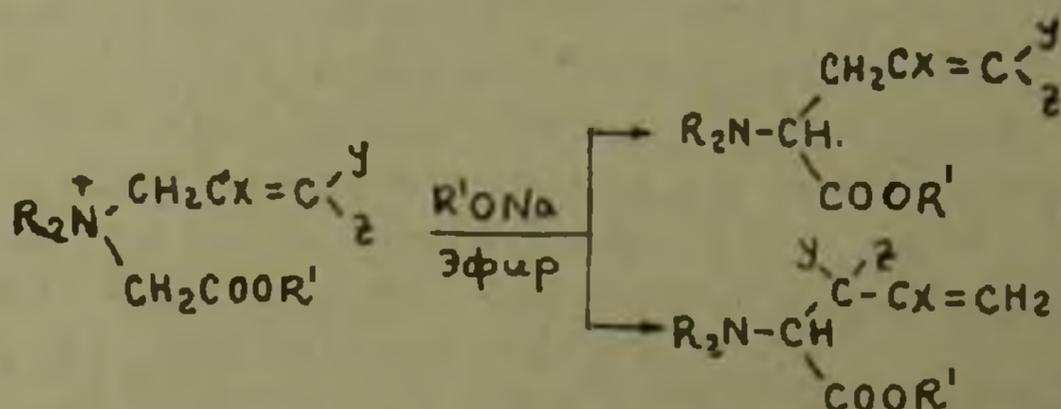
(Представлено 17/XII 1973)

Ранее была установлена способность амидометильной группы вовлекаться в перегруппировку Стивенса в качестве принимающей группы ⁽¹⁾. Реакция проводилась в условиях ⁽²⁾ т. е. под действием порошка сухого едкого кали с добавлением нескольких капель метанола. В продолжение этих исследований показано, что в названной реакции в качестве принимающей группы с успехом может быть использована карбалкоксиметильная группа.

В свое время Стивенсом ⁽³⁾ была сделана попытка использования названной группы. Однако, безрезультатно, в условиях опыта сложноэфирная группа полностью гидролизовалась.

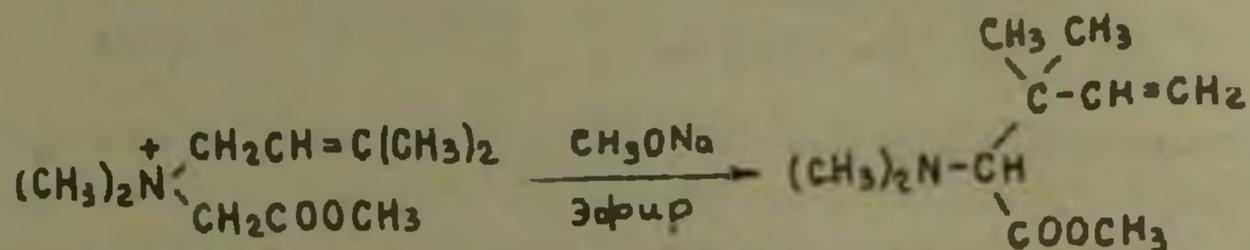
Во избежание гидролиза реакция осуществляется под действием суспензии метилата натрия в эфире. Выходы продуктов перегруппировки высоки (70—90%). Изучались четвертичные диметиламмониевые соли, содержащие карбметоксиметильную группу в сочетании с одной из следующих β, γ-непредельных групп: аллильной (I), метилаллильной (II), кротильной (III), 3-метилкротильной (IV), 3-фенилаллильной (V), бензильной (VI), пропаргильной (VII), 3-метилпропаргильной (VIII), 3-хлоркротильной (IX), 3-винилпропаргильной (X).

Перегруппировка Стивенса с участием аллильного или пропаргильного типа группы в качестве мигрирующей обычно сопровождается частично или полностью обращением мигрирующей группы:

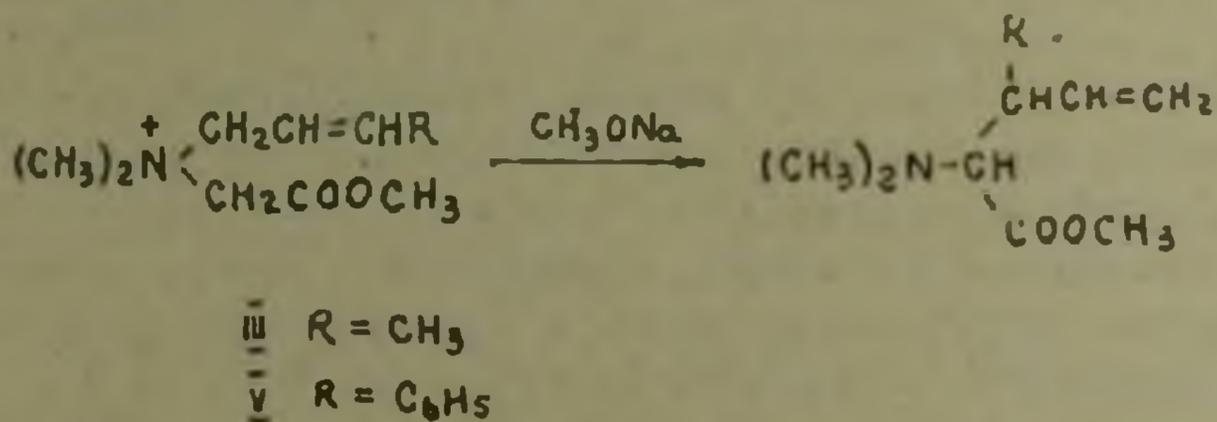


В случае солей, содержащих аллильную или метилаллильную группу оба пути приводят к образованию одного и того же соединения. В

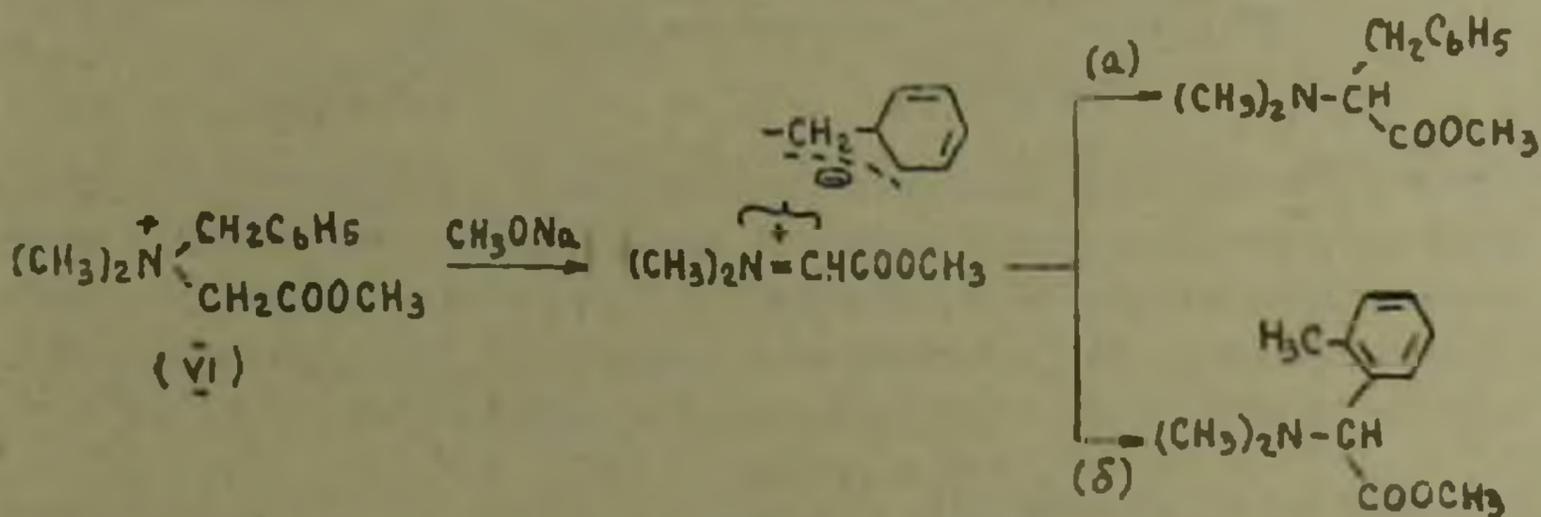
соответствии с этим в результате перегруппировки солей I и II были получены индивидуальные соединения — метиловые эфиры N,N-диметил-β-винил- и N,N-диметил-β-изопропенил-аланины соответственно. Индивидуальным оказался и продукт перегруппировки соли IV. По данным ИКС в соединении имеется концевая винильная группа, следовательно, перегруппировка полностью сопровождается обращением β-метилкротильной группы и приводит к образованию метилового эфира α-диметиламино-β-метил-β-винилмасляной кислоты:



В случае солей III и V перегруппировка опять целиком происходит с обращением мигрирующей группы. Однако, благодаря наличию в продукте перегруппировки двух ассиметричных углеродных атомов образуются не индивидуальные соединения, а смеси эфиров диастереоизомерных непредельных α-диалкиламинокарбоновых кислот, содержащих концевые винильные группы:



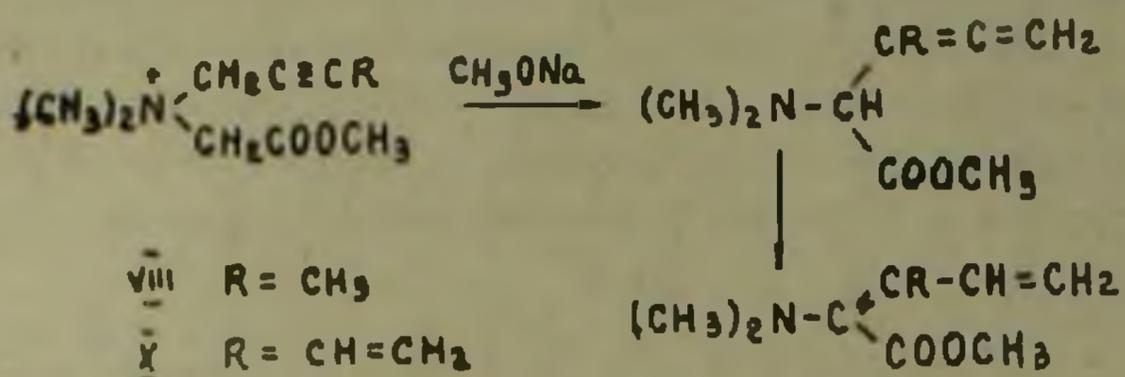
Соль VI образует продукты перегруппировки Стивенса и Соммеле:



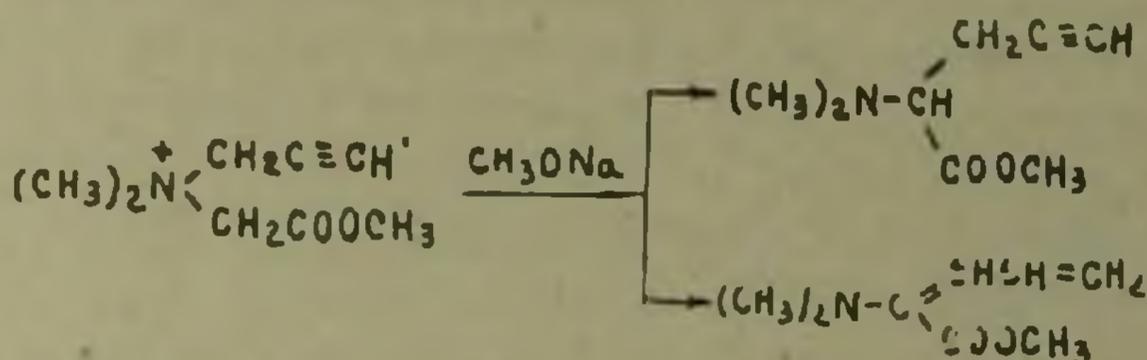
Следовательно миграция бензильной группы не полностью сопровождалась обращением. Перегруппировка проводилась при охлаждении водой, не исключена возможность, что в условиях низких температур, замедляющих скорость реакции, будет наблюдаться увеличение выхода продукта перегруппировки Соммеле.

В случае солей, содержащих γ-замещенную пропаргильную (VIII и X) или потенциально пропаргильную (IX) группу, миграция полно-

стью сопровождается обращением, однако, благодаря протонной подвижности α -водородного атома конечным является соединение не с алленовой группировкой кратных связей, а с сопряженной:



Исключение составляет соль VII, содержащая незамещенную пропаргильную группу. В этом случае получают два изомерных соединения, одно из которых содержит концевую этинильную группу, другое—сопряженную диеновую:

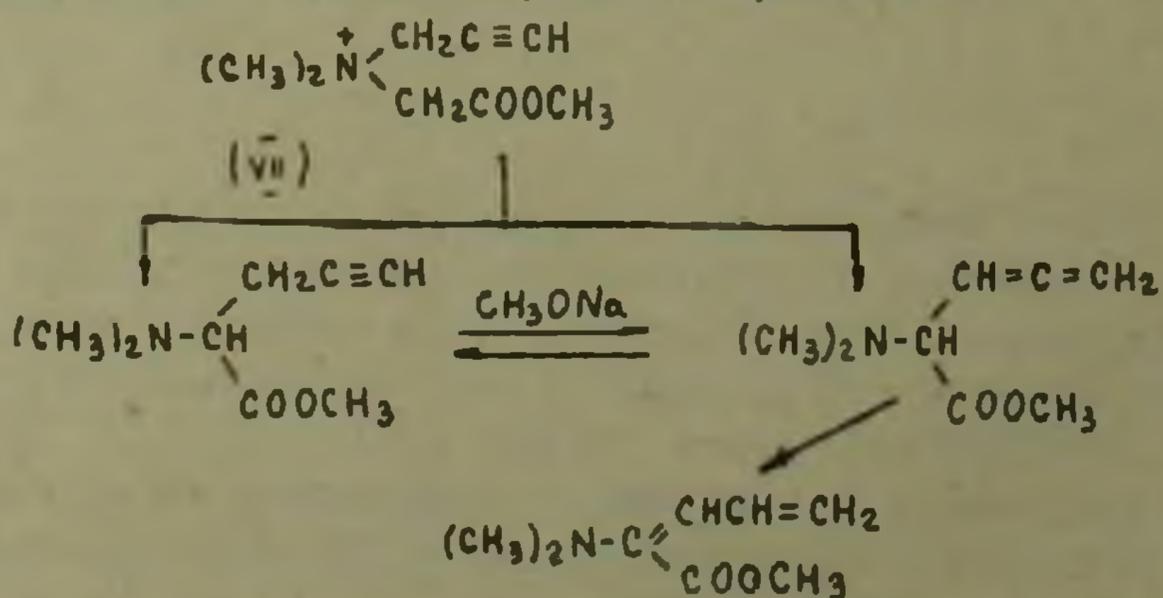


Образование первого соединения—метилового эфира N,N-диметил- β -этинилаланина вероятно связано с ацетилен-ацетиленидным равновесием, имеющим место в щелочной среде.

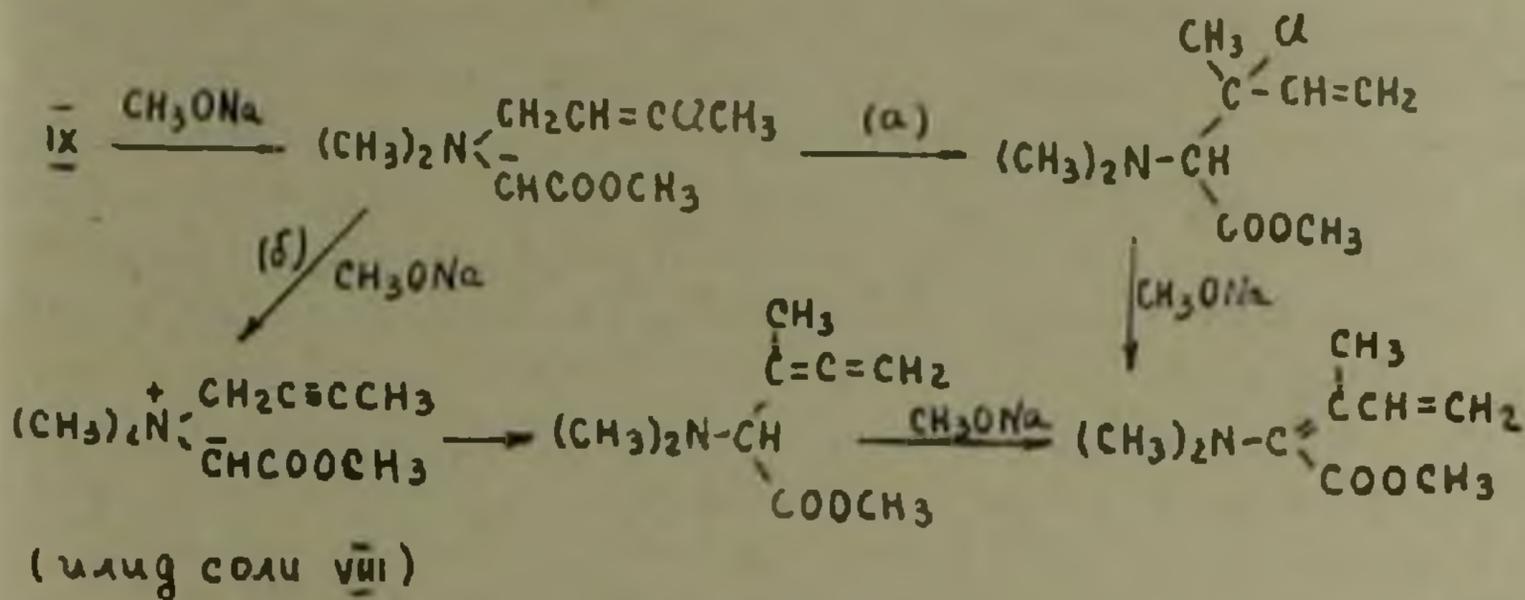
Ацетиленидное состояние аммоний илида может способствовать отщеплению мигрирующей группы в виде карбкатиона и реализации перегруппировки согласно схеме Виттига и Лайба (4).



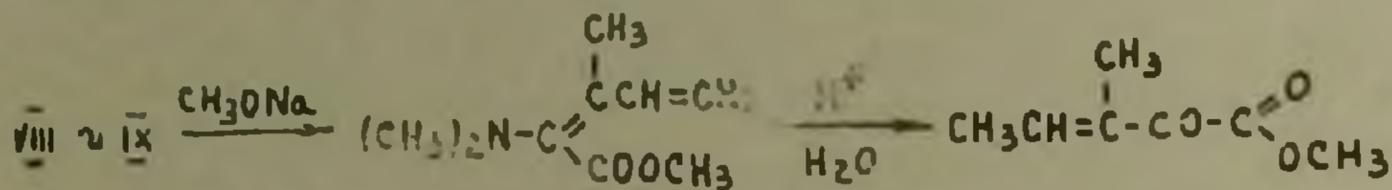
Образование второго продукта, содержащего сопряженную диеновую группировку могло иметь место в результате прототропной изомеризации первоначально образовавшегося метилового эфира N,N-диметил- β -этиналанина или соединения с алленовой группировкой, образовавшейся в результате перегруппировки с обращением:



В результате взаимодействия VIII и IX с метилатом натрия образуется один и тот же продукт—метилый эфир 1-диметиламино-2-метил-1,3-бутадиен-1-карбоновой кислоты. Образование этого соединения из соли IX может происходить как в результате непосредственного участия 3-хлоркротильной группы в перегруппировке (а) так и после предварительного дегидрохлорирования (б):



Продукты перегруппировки солей VIII—X с пикриновой кислотой образуют пикрат диметиламина, с 2,4-динитрофенилгидразином—гидразон эфира соответствующей α -кетокислоты. Обработкой продукта перегруппировки солей VIII и IX разбавленной соляной кислотой получен метилый эфир α -кето- β -этилиденмасляной кислоты:



с т. кип. 79—91° (8 мм), т. пл.—2,4-динитрофенилгидразона 149—150°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с гидразоном, полученным из исходного эфира диенаминокислоты.

Перегруппировка аммониевых солей, содержащих другую алкоксиметильную группу, естественно осуществляется под действием соответствующего алкоголята натрия.

Интересно отметить, что некоторые из полученных аминоэфиров обладают приятным запахом.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԼ ակադեմիկոս Ա. Բ. ԲԱՐԱՆԱՆ, Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՈՇԱԿՅԱՆՅԱՆ

Ստիվենսյան վերախմբավորումը կաբրալկոբսիմերիլ խմբի մասնակցությամբ

Ցույց է տրված, որ Ստիվենսյան վերախմբավորման ռեակցիայում որպես ընդունող խումբ հաջողությամբ կարելի է օգտագործել կարբալկոբսիմերիլ խմբը: Ուսումնասիրվել են շորրորդային դիմեթիլամոնիումային աղեր, որոնց մեջ կարբալկոբսիմերիլ խումբը գուգակցված է հետևյալ շահագնատ խմբերից որևէ մեկի հետ՝ ալիլ (I), մեթալիլ (II), կրոտիլ (III), 3-մեթիլ-կրոտիլ (IV):

3-ֆենիլալիլ (V), բենզիլ (VI), պրոպարգիլ (VII), 3-մեթիլպրոպարգիլ (VIII), 3-բլորկրոտիլ (IX), և 3-վինիլպրոպարգիլ (X)։ Ռեակցիան իրականացվել է նատրիումի մեթիլատի էթերային սուսպենզիայի ազդեցությամբ։ Ըստ ստացված տվյալների, վերախմբավորումն ուղարկվում է միզրվող խմբի դարձումով։

Ալիլային տիպի խումբ պարունակող աղերի վերախմբավորումը բերում է համապատասխան N,N-դիմեթիլ-β-ալկիլիլ (արիլ) սուլանիլի մեթիլ էթերի առաջացմանը։ Պրոպարգիլային կամ պոտենցիալ պրոպարգիլային տիպի խումբ պարունակող աղերի վերախմբավորումը բերում է 2-դիմեթիլամինո-3-մեթիլ (վինիլ)-2,4-պենտադիենային թթվի էթերի առաջացմանը։ Վերջինները պիկրինաթթվի հետ առաջացնում են դիմեթիլ ամինի պիկրատ, իսկ 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազինի հետ համասուպատասխան α-կետոթթվի մեթիլ էթերի հիդրազոն։

VIII և IX աղերի վերախմբավորումից ստացված միացությունները նոսր աղաթթվով մշակելով ստացվել է α-կետո-β-էթիլդեն կարագաթթվի մեթիլ էթերը։

Ստացված ամինոէթերների մեծ մասն օժտված է դուրեկան հոտով։

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, К. Ц. Кирамиджян, М. Г. Инджикян, Арм. Хим. Журнал, XXIII, 7, 602 (1970). ² А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Р. А. Аювазова, ЖОХ, XXXIII, 1773 (1963). ³ T. S. Stevens, W. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Thomson, J. chem. Soc. 1930, 2119. ⁴ G. Wittig, H. Zaib, Ann, 580, 57 (1953).