

УДК 542.921 + 547.33'34 + 457.435

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СIX. СИНТЕЗ ЭФИРОВ α -ДИАЛКИЛАМИНО- β -АЛКЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1975

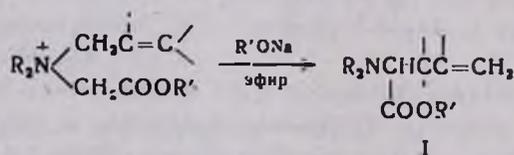
Стивенсовской перегруппировкой диалкилаллилкарбалкоксиметиламмониевых солей синтезирован ряд эфиров α -диалкиламино- β -алкенилкарбонновых кислот.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Стивенсом была сделана попытка вовлечь карбалкоксиметильную группу в перегруппировку [1]. Однако в применяемых им условиях перегруппировка не имела места.

В кратком сообщении докладывалось [2], что, применяя в качестве щелочного агента суспензию соответствующего алкоголята натрия в эфире, нам удалось осуществить с высоким выходом перегруппировку с участием карбалкоксиметильной группы.

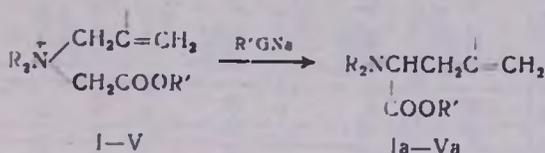
Настоящее сообщение посвящено перегруппировке аммониевых солей, содержащих карбалкоксиметильную группу наряду с группой аллильного типа, приводящей к образованию эфиров α -диалкиламино- β -алкенилкарбонновых кислот.



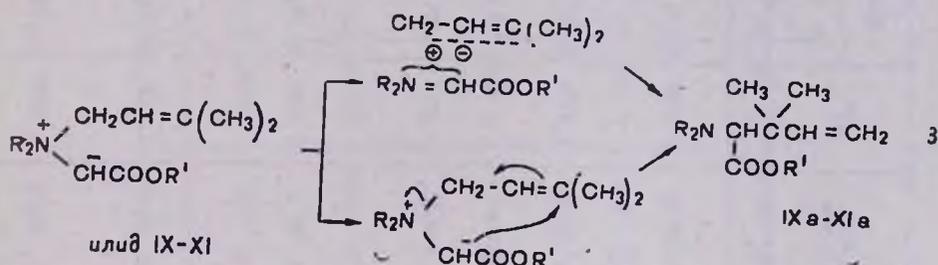
Реакция изучалась на примере солей I—XI, приведенных в таблице.

Согласно полученным данным, карбалкоксиметильная группа во всех указанных аммониевых солях участвует в перегруппировке в качестве принимающей.

Как и следовало ожидать, в результате перегруппировки солей, содержащих аллильную (I—IV) или метилаллильную (V) группы, образуются эфиры α -диалкиламино- β -винил-(Ia—IVa) и β -изопропенилпропионовой кислот (V), соответственно.

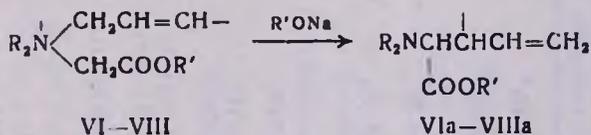


Индивидуальность продуктов Ia—Va подтверждена данными ГЖХ. Индивидуальными оказались также продукты перегруппировки солей, содержащих γ,γ -диметилаллильную группу (IX—XI). Согласно данным ИКС, реакция полностью сопровождается аллильной изомеризацией мигрирующей группы (имеются поглощения, характерные для концевой винильной группы, отсутствуют поглощения дизамещенной двойной связи), приводящей к образованию эфиров α -диалкиламино- β -метил- β -винилпропионовой кислоты согласно одной из нижеприведенных альтернативных схем.



Строение аминоэфиров IXa—XIa подтверждено и данными ПМР спектроскопии.

Перегруппировка солей, содержащих кротильную (VI, VII) или 3-фенилаллильную (VIII) группу, согласно данным ИК и ПМР спектроскопии, также сопровождается аллильной изомеризацией названных групп. Однако благодаря наличию в продукте перегруппировки двух асимметрических углеродных атомов образуются не индивидуальные соединения, а смеси эфиров диастереоизомерных неопределенных α -диалкиламинокарбоновых кислот.



Эфиры, полученные из солей VI и VIII, на хроматограмме выходят в виде двух трудноразделяемых пиков, а в случае соли VII не разделяются вообще. Следует отметить, что в результате перегруппировки соли VII получается также 5% изомерного продукта, который, по всей вероятности, является продуктом 1,2-перегруппировки. Исходя из полученных данных относительно солей, содержащих кротильную, γ -фенилаллильную или γ,γ -диметилаллильную группу, можно предположить, что и в случае солей I—V стивенсовская перегруппировка сопровождается аллильной

Соединение	Исходная соль (т. пл., °С)	Продукты реакции R'' R ₂ NCHCOOR' R'' =	Выход, %
1	2	3	4
I	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^* \\ \text{Br}^- \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ Ia	80
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Br}^- \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ (93-94)	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ IIa	75
III	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$ (132-133)	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ IIIa	73
IV	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^* \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ IVa	77
V	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2^* \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ Va	70
VI	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3^* \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ VIa	88

Таблица

Т. кип., °C/ мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f	ИК, см ⁻¹
		С	Н	N	С	Н	N		
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
61—62/10	1,4390	61,24	9,90	8,70	61,14	9,55	8,91	0,65	1630, 1730, 3085
78—79,6	1,4370	66,31	10,31	7,20	66,33	10,06	7,03	0,60	1640, 1735, 3090
85-86/5	1,4685	66,81	10,01	7,48	67,00	9,65	7,10	0,73	1635, 1734, 3072
95—96/3	1,4699	59,67	8,74	7,06	60,03	8,54	7,03	0,65	1635, 1730, 3089
72—73/10	1,4435	63,23	10,16	8,90	63,15	9,89	9,18	0,74	1635, 1730, 3090
71—72/14	1,4400	63,39	9,72	8,35	63,15	9,89	8,17	0,76	1640, 1735, 3097

1	2	3	4
VII	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3^* \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \quad \text{VIIa}$	83
VIII	$(\text{CH}_3)_2\overset{-}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$ <p>(137-139)</p>	$\begin{matrix} \text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \quad \text{VIIIa}$	90
IX	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$ <p>(150-151)</p>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \quad \text{IXa}$	80
X	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{Br}^- \end{matrix}$ <p>(71-72)</p>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \quad \text{Xa}$	81
XI	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^* \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{Cl}^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \quad \text{XIa}$	74

* Т. пл. не определена из-за гигроскопичности.

Продолжение таблицы

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
66—67/5	1,4410	65,61	10,74	6,90	66,03	10,60	7,00	0,70	1630, 1725, 3085
123—124/5	1,5130	72,38	8,59	6,46	72,10	81,11	6,09	0,67	1646, 1738, 1609, 3070
66—67/8	1,4445	64,68	10,62	7,72	64,86	10,27	7,57	0,70	1647, 1730, 3090
75—76/4	1,4460	68,45	11,02	6,40	68,72	11,00	6,17	0,70	1646, 1747, 3094
89—90/3	1,4690	69,34	10,30	6,49	69,80	10,03	6,28	0,75	1645, 1740, 3097

изомеризацией, т. к. для этих систем стерические факторы более благоприятны.

Экспериментальная часть

К 0,1 г-моля метилата натрия в 60—80 мл абс. эфира добавляется 0,03—0,05 г-моля испытуемой соли (если соль гигроскопична, то эфирная суспензия метилата натрия добавляется к соли). Реакционная колба время от времени встряхивается и охлаждается водой. После окончания экзотермической реакции реакционная смесь 10—20 мин. нагревается при 30—35°, затем добавляется вода. Верхний эфирный слой отделяется, нижний дважды экстрагируется эфиром. Эфирная вытяжка высушивается над сульфатом магния и перегоняется. После отгонки эфира перегонкой выделяются соответствующие эфиры замещенных N,N-диалкилаланинов. Результаты приведены в таблице.

Хроматографирование аминов проведено на нейтральной окиси алюминия с использованием системы растворителей бензол: эфир, 3:1. ГЖХ проведена на «Цвет-4» (колонка—апиезон 10%, твин 10% на целите, скорость N₂ 60—80 мл/мин l=1 м, d=4 мм).

Для некоторых соединений сняты спектры ПМР, которые приводятся ниже.

Метилловый эфир N,N-диметил-β-метил-β-винилаланина (VIa): δ_{CH₃C} 0,70 и 0,82 (два дублета), δ_{(CH₃)_N} 2,04 (синглет), δ_{NCH₂CH₂C} ~2,5 (мультиплет), δ_{OH} 3,40 и 3,48 (два синглета, отношение интенсивностей 1:2), δ_{CH₂-CH} 4,5—6,1 (мультиплет).

Метилловый эфир N,N-диметил-β,β-диметил-β-винилаланина (IXa); δ_{CH₃C} 0,69 и 0,82 (два дублета, J=7Hz), δ_{(CH₃)_N} 2,03 (синглет), δ_{CH} 2,1—2,9 (мультиплет), δ_{CH₂O} 3,40 и 3,48 (два синглета, отношение интенсивностей 1:2), δ_{CH₂-CH} 4,5—6,1 (мультиплет).

Метилловый эфир N,N-диэтил-β-метил-β-винилаланина (VIIa): δ_{CH₂CH₂} и δ_{CH₃CH} 0,6—1,0 (мультиплет), δ_{CH₂CH₂} и δ_{NCH₂CH₂C} 1,7—3,1 (мультиплет), δ_{CH₂O} 3,46 и 3,53 (два синглета, отношение интенсивностей 1:1), δ_{CH₂} 4,6—5,1 (мультиплет), δ_{CH} 5,2—5,9 (мультиплет).

Метилловый эфир N,N-диметил-3-фенил-3-винилаланина (VIIIa): δ_{(CH₂)_N} 2,00 и 2,19 (два синглета, отношение интенсивностей 2:3), δ_{CH₂O} 3,06 и 3,40 (два синглета, отношение интенсивностей 3:2), δ_{NCH₂CH₂C} ~3,5 (мультиплет), δ_{CH₂-} 4,6—5,2 (мультиплет), δ_{CH=} 5,5—6,5 (мультиплет), δ_{CH₃} 7,17 (синглет).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CIX. α-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆՈ-β-ԱԿԵՆԻԿԱՐՐՈՆԱԹՐՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Տ. ՔՈԶՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՕԶԱՆԶԱՆՅԱՆ Ե Ա. Ք. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարբալկոբսիմեթիլ խմբի հետ մեկտեղ արիլային և արիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I—XI) նատրիումի համա-

պատասխան ակոհոլատների ներկայութեամբ եթերային միջավայրում ենթարկվում են սթիվենսյան վերախմբավորման և բարձր ելքերով առաջացնում α -դիալկիլ- β -ալկենիլկարբոնաթթուների էսթերներ: Համաձայն իկ և ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիական տվյալների, վերը նշված աղերի վերախմբավորման ուղեկցվում է միգրացվող խմբի ալիլային իզոմերացմամբ:

STUDIES OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

СІХ. SYNTHESIS OF ESTERS OF α -DIALKYLAMINO- β -ALKENILCARBONIC ACIDS

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

It has been shown that the Stevens rearrangement of ammonium salts, containing allyl, methallyl or γ,γ -dimethallyl groups together with carbalkoxymethyl group in ethereal solution of sodium alkoxide leads to the formation of esters of α -dialkylamino- β -alkenylcarbonic acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. S. Stevens, W. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Thomson, J. Chem. Soc., 1930, 2119.
2. А. Т. Бабајян, С. Т. Кочарјян, С. М. Оганджян, ДАН Арм. ССР, 58, 100 (1974).