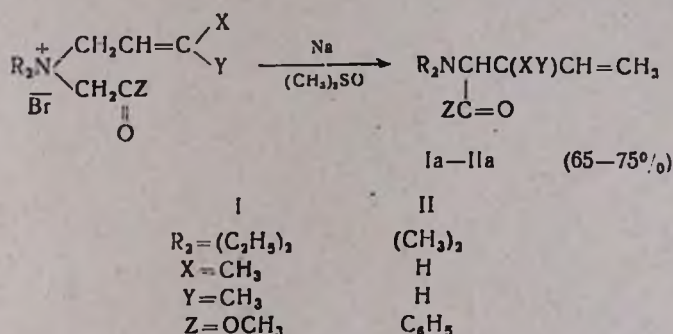


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.333+547.435+547.572

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЯ

Нами показано, что стивенсовскую перегруппировку четвертичных аммониевых солей можно легко осуществить под действием натрия. Так, бромистые соли диэтил(3-метил-2-бутенил)карбалкоксиметил- и диметилаллилфенациламмония под действием натрия в диметилсульфоксиде (ДМСО) образуют продукты перегруппировки (Ia—IIa) с хорошими выходами.



Установлено, что перегруппировка имеет место и в других растворителях (ДМФА, ТГФ, бензол, эфир).

Чистота полученных соединений проверена методом ГЖХ. Прибор «Хром-31», колонка—апнезон 5%, твин 10% на целите, скорость газаносителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 150—180°, $l=1,2$ м, $d=6$ мм.

Строение Ia и IIa подтверждено данными ИК и ПМР спектров, IIa идентифицирован также сравнением с известным образцом [1] (по ГЖХ).

Метиловый эфир 2-диэтиламино-3,3-диметил-4-пентеновой кислоты (Ia). К предварительно нагретому (60—65°) раствору 8,5 г (0,03 моля) соли I и 15 мл ДМСО при перемешивании добавляется 0,8 г (0,036 г-ат) натрия. Через час к охлажденной реакционной смеси добавляются эфир и вода. Верхний слой отделяется, нижний дважды экстрагируется эфиром. Эфирные вытяжки промываются водой и высушиваются над сульфатом магния. После отгонки эфира перегонкой остатка получено 3,9 г

(65%) Ia, т. кип. 87—87,5°/6 мм, n_D^{20} 1,4495. Найдено %: С 67,34; Н 10,93; N 6,74. Вычислено %: С 67,61; Н 10,80; N 6,57. ИК спектр, cm^{-1} : 915, 1635, 3090, 1150, 1200, 1730. Спектр ПМР, δ , м. д: 0,92 и 0,94 два г, $[(CH_3CH_2)_2]N$; 1,00 и 1,07 два с $[(CH_3)_3C]$; ~2,0—3,1 м $[(CH_3CH_2)_2]N$; 2,95 с (NCH); 3,55 с (CH_3O); 4,88 м ($CH_2=$, J_{gem} 1,8 гц); 6,05 м ($CH=$, J_{cis} 9,2 гц, J_{trans} 18,1 гц).

В аналогичных условиях получен IIa с выходом 75%, т. кип. 113—116°/2 мм, n_D^{20} 1,5287 [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. Millard, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1963, 3397.

С. Т. КОЧАРЯН,
Т. Л. РАЗИНА,
А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1979