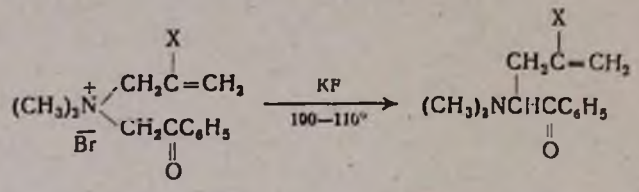
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIII, № 8, 1980

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.333+547.435+547.572

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФТОРИСТОГО КАЛИЯ

Нами показано, что для перегруппировки Стивенса в качестве основного агента можно использовать безводный фтористый калий. Так, аммониевые соли, содержащие фенацильную и аллильного типа группы (I, II), при нагревании с фтористым калием в растворителе (ДМСО, ДМФА) и без него подвергаются перегруппировке Стивенса с образованием ненасыщенных аминокетонов (Ia, IIa).



X=H (I), X=CH$_3$ (II) Ia, IIa

При проведении реакции без растворителя требуется нагревание до 140°.

Чистота полученных соединений (Ia, IIa) проверена ГЖХ. Прибор «Хром-31», колонка—5% силик. эласт. Е-301 на хроматоне N-AW (0,43—0,6 *мм*), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 *мл/мин*, температура 180—220°, l=2,4 *м*, d=6 *мм*.

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

α-Диметиламино-α-аллилацетофенон (Ia). а) Смесь 5,5 *г* (0,019 моля) соли I и 3,3 *г* (0,057 моля) фтористого калия в 3 *мл* ДМСО нагревали 1,5 часа при 100—110°. После охлаждения добавили эфир и воду. Верхний слой отделили, нижний еще раз экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промыли водой и высушили над сульфатом магния. Перегонкой получено 2,9 *г* (75%) Ia, т. кип. 122—123°/5 *мм*; n_D^{20} 1,5296 [1]. б) 4,3 *г* (0,015 моля) соли I и 1,9 *г* (0,033 моля) фтористого калия хорошо смешивали и нагревали на масляной бане при 120—140° 20 мин. Дальнейшая обработка аналогична предыдущему опыту. Получено 0,9 *г* (30%) Ia.

α-Диметиламино-α-металлилацетофенон (IIa). Опыт проведен аналогично. Смесь 4,5 г (0,015 моля) соли II и 2,6 г (0,045 моля) фтористого калия в 3 *мл* ДМСО нагревали 1,5 часа при 100—110°. Получено 2,1 г (68%) IIa, т. кип. 112—114°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5280. Найдено %: C 77,15; H 8,70; N 6,80. $C_{14}H_{19}NO$. Вычислено %: C 77,42; H 8,75; N 6,45. ИК спектр, $см^{-1}$: 1650, 1680, 3090. Спектр ПМР, δ, м. д.: 1,73 дд (CH_3, J_1=0,729, J_2=1,2 *Гц*), 2,30 с [$N(CH_3)_2$], 2,35 и 2,56 м (CH_2), 4,18 дд (CH, J_1=4,7, J_2=9,0 *Гц*), 4,64 м (CH_2=); 7,40 м (C_6H_5, *орто* + *пара*); 8,05 м (C_6H_5, мета).

ЛИТЕРАТУРА

7. 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 22 IV 1980