



солей I—V практически получают продукты 3,2-перегруппировки Стивенса—замещенные  $\alpha$ -диалкиламинокетоны алленового (Ia—IIIa) и винилалленового (IVa—Va) строения.

Таблица 1  
Результаты взаимодействия солей I—V с эфирной суспензией порошка едкого кали

Соединение	Исходная соль $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CX}$ $\begin{array}{c}   \\ \text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad    \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	Продукт перегруппировки $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c}   \\ \text{COCH}_3 \quad \text{X} \end{array}$	Выход, %	Т. кип., °С/мм.ст.	$n_D^{20}$	N, %	
						найдепо	вычислено
I	X = H	Ia	30	62/4	1,4820	9,21	9,40
II	CH <sub>3</sub>	IIa	70	75—76/8	1,4835	8,67	8,35
III	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	IIIa	75	138/2	1,5530	6,11	6,37
IV	CH=CH <sub>2</sub>	IVa	32	58—60/2	1,5050	7,82	8,00
V	C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	Va	60	89—90/2	1,5020	7,25	7,10

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений Ia—Va  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{X} \\ | \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCC}=\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{COCH}_3 \end{array}$

Соединение	ИК спектр, см <sup>-1</sup>	Спектр ПМР, $\delta$ , м. д.				=CH <sub>2</sub>	X =
		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NC}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CCH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$			
Ia	3300, 3070, 2130, 1960, 1735, 860	2,14 с	1,10 с	2,14 с	4,80 м	H 5,30 м	
IIa	3020, 1945, 1710, 850	2,16 с	1,10 с	2,10 с	4,75 квд J=3,1 Гц	CH <sub>3</sub> 1,60 т J=3,1 Гц	
IIIa	3060, 3030, 1945, 1720, 1600, 1580, 850	2,30 с	1,15 с	2,05 с	5,05 с	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7,25 м	
IVa	3100, 3050, 2240, 1940, 1720, 1610, 980, 950, 920, 850	2,15 с	1,10 с	2,08 с	5,07 м	CH=CH <sub>2</sub> 6,20 м 5,30 5,12 м	
Va	3090, 3050, 2230, 1940, 1730, 1630, 980, 950, 910, 850	2,20 с	1,18 с	2,02 с	5,04 с	CH <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> 1,8 т J=1 Гц 4,90 5,43 м	

В ИК спектрах продуктов перегруппировки солей I, IV, V наряду с поглощением, характерным для алленовой группировки (1940—1945 см<sup>-1</sup>), имеются слабо выраженные поглощения концевой ацетиленовой группы (2130 см<sup>-1</sup>) и ениновой группировки (1610—1630, 2230—

2240, 3090  $\text{см}^{-1}$ ), соответственно. Эти данные свидетельствуют об образовании также продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса (Iб, IVб, Vб). По данным ГЖХ. содержание этих продуктов в смеси составляет всего 5—7%.

В случае соли II, кроме IIа, получается небольшое количество высококипящего амина, природа которого нами не установлена.

Выходы продуктов перегруппировки хорошие (60—70%), за исключением Ia и IVa (табл. 1), в случае которых исходные соли более склонны к осмолению в условиях реакции, и, кроме того, продукты расщепления—диметилпропаргил- и диметил-4-пентен-2-иниламины, получаются сравнительно больше (12—15%<sup>\*</sup>). Неаминный продукт нами не выделен.

Строение Ia—Va доказано данными ИК и ПМР спектров (табл. 2), чистота проверена по ГЖХ.

### Экспериментальная часть

*Общее описание перегруппировки.* К 0,03—0,05 моля исходной соли в 30—40 мл абс. эфира добавлялось 0,06—0,1 моля порошкообразного едкого кали и 1—2 мл ДМСО. Реакционная смесь время от времени перемешивалась и после окончания экзотермической реакции добавлялась вода. Верхний слой отделялся, нижний экстрагировался эфиром. Общие эфирные вытяжки промывались водой и высушивались над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты реакции (табл. 1).

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Кочарян, В. С. Вогкян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 31, 833 (1978).
2. В. В. Григорян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).

---

<sup>\*</sup> В остальных случаях 3—7%.