

## УЧАСТИЕ $\alpha$ -НАФТАЦИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ПЕРЕГРУППИРОВКЕ СТИВЕНСА

С. Т. КОЧАРЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН и А. Т. БАБАЯН

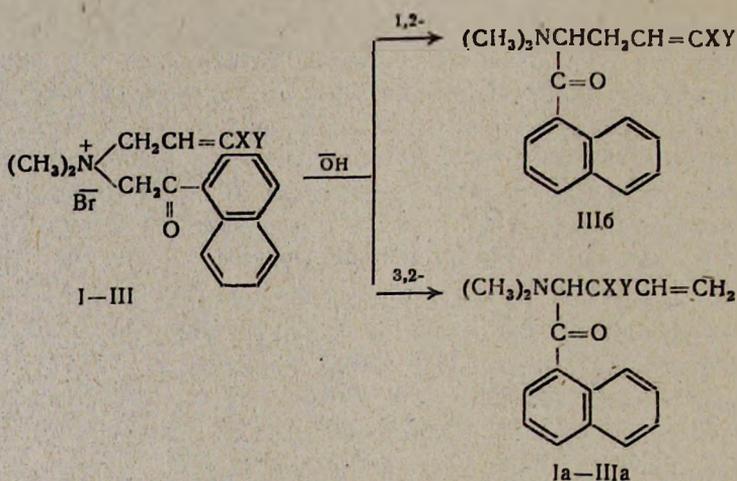
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1983

Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с  $\beta, \gamma$ -непредельной фенацильную или ацетонильную группы, достаточно широко изучена [1—5].

Настоящее сообщение посвящено перегруппировке аммониевых солей I—III с участием  $\alpha$ -нафтацильной группы.

Соли I—III могут подвергаться как 1,2-, так и 3,2-перегруппировке Стивенса.



I. X=Y=H; II. X=H, Y=CH<sub>3</sub>; III. X=Y=CH<sub>3</sub>.

Показано, что соли I—III под действием эфирной суспензии порошка едкого кали гладко подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием соответствующих аминокетонных производных нафталина. Результаты приведены в таблице.

Согласно данным спектра ПМР, соль II вступает исключительно в 3,2-перегруппировку Стивенса, приводящую к смеси диастереомерных аминокетонных с процентным соотношением 75 : 25. Эти данные свидетельствуют о том, что перегруппировка соли II идет стереоселективно.

Соль III в аналогичных условиях образует смесь продуктов 3,2- и 1,2-перегруппировок Стивенса, процентное соотношение которых, по данным спектра ПМР, составляет 85 : 15.

Для соли I как 1,2-, так и 3,2-перегруппировки приведут к одному и тому же продукту. Исходя из данных перегруппировок солей II и III

и из того, что в случае соли I с незамещенной аллильной группой 3,2-перегруппировка стерически должна быть облегчена, можно предположить, что соль I также подвергается 3,2-перегруппировке Стивенса.

Строение полученных соединений подтверждено ИК и ПМР спектрами.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-10 и UR-20, спектры ПМР— в  $CCl_4$  на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ГМДС.

*Перегруппировка солей I—III под действием эфирной суспензии КОН.* Смесь 0,01—0,02 моля исходной соли и 0,02—0,04 моля порошкообразного едкого кали в  $\sim 20$  мл абс. эфира выдерживали при периодическом встряхивании до окончания экзотермической реакции (для начала реакции добавляли несколько капель абс. метанола). Затем реакционную массу нагревали еще 10—15 мин при 30—35°, добавляли воду, эфирный слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток выдерживали при  $\sim 50^\circ$  под вакуумом. Продукты идентифицировались без перегонки, т. к. при перегонке они разлагаются, осмоляясь.

Таблица

Результаты стивенсовской перегруппировки солей I—III

Исходная соль	Продукт перегруппировки	Выход, %	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, $cm^{-1}$
				С	Н	N	С	Н	N	
I	Ia	86	1,5985	80,12	7,75	5,59	80,59	7,56	5,53	750, 760, 780, 930, 995, 1510, 1565, 1585, 1640, 1670, 3060, 3070
II	IIa	80	1,5930	80,14	7,79	5,43	80,66	7,62	5,24	750, 765, 785, 925, 995, 1510, 1560, 1580, 1640, 1670, 3070
III	IIIa + IIIb	85	1,5820	79,66	8,55	4,62	81,10	8,24	4,98	745, 760, 780, 925, 1510, 1570, 1580, 1640, 1670, 3060, 3080

ПМР спектры соединений Ia—IIa и IIIb: Ia. 2,30 с (6H,  $NCH_3$ ), 2,3—2,8 м (2H,  $CCl_2$ ), 4,06 д. д (1H,  $NCH$ ,  $J_1=8,0$  Гц,  $J_2=5,7$  Гц), 4,98 и 5,07 м (2H,  $CH_2=$ ), 5,77 д. д. т. (1H,  $CH=$ ,  $J_{trans}=16,8$ ,  $J_{cис}=9,4$  Гц), 7,2—8,0 и 8,4—8,6 м (7H,  $C_{10}H_7$ ). IIa. 1,60 д и 1,13 д (3H,  $CCl_2$ ), 2,32 с (6H,  $NCH_3$ ), 2,8—3,2 м (1H,  $CHCH_3$ ), 3,90 и 3,97 д (1H,  $NCH$ ,  $J=10,7$  Гц), 5,0—5,3 м (2H,  $CH_2=$ ), 5,91 д. д и 6,18 д. д (1H,  $CH=$ ,  $J_{cис}=7,3$ ,  $J_{trans}=10,7$  Гц), 7,4—8,0 и

8,6—8,8 м (7H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). IIIa. 1,14 с и 1,24 с [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C], 2,44 с (6H, NCH<sub>2</sub>), 4,00 с (1H, NCH), 4,8—5,2 м (2H, CH<sub>2</sub>=), 6,0—6,5 м (1H, CH=, J<sub>цис</sub> = 10,7, J<sub>транс</sub> = 18,6 Гц), 7,2—8,0 и 8,4—8,6 м (7H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). IIIб. 1,56 м [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=], 2,28 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 2,5—3,1 м (2H, CH<sub>2</sub>CH=), ~5.2—5,6 м (1H, CH=C<), 7,2—8,0 и 8,4—8,6 м (7H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

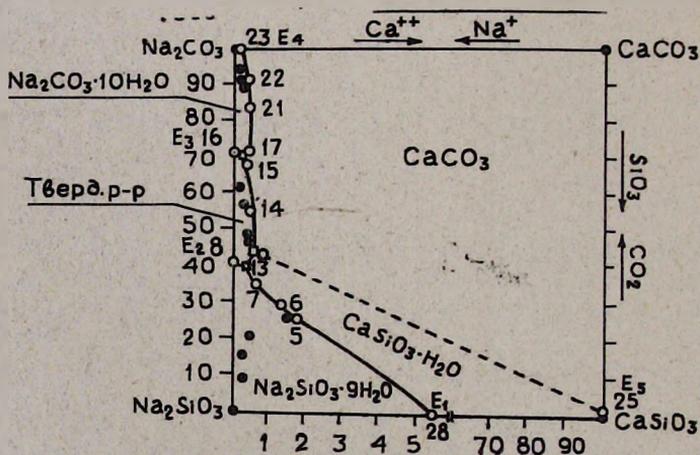
1. B. S. Thyagarajan, "Mechanisms of Molecular Migrations", v. 3, N. Y., 1971, p. 297.
2. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, ДАН Арм. ССР, 52, 4 (1976).
3. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
4. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, В. В. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 35, 316 (1982).
5. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 60 (1984 г.)

## ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

### П О П Р А В К А

На рисунке, приведенном в статье «Изучение растворимости в четверной взаимной системе 2Na, Ca || SiO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O при 20°C» (Арм. хим. ж., 35, № 11, стр. 104, 1982 г.), мною допущена ошибка в ограничении областей кристаллизации двух твердых фаз.



В работе не удалось экспериментально установить все эвтонические составы четверной взаимной системы и потому соответствующие ветви кристаллизации были ошибочно подсоединены непосредственно к эвтоническим точкам тройной системы Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O (к точкам 8 и 16).