

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.33.34+547.384

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ П-
ХЛОР- И П-МЕТОКСИФЕНАЦИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Г. Т. САРГСЯН, Л. А. БАБАЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 2003

Взаимодействие аммониевых солей, содержащих наряду с *п*-хлорфенацильной 2-бутинилъную или 3-хлор-2-бутинилъную группу, с 5% водным раствором гидроксида калия приводит к образованию одного и того же продукта – производного циклопентенона, в то время как соли, содержащие *п*-хлорфенацильную и 3-фенил-2-пропинилъную группы, в аналогичных условиях образуют тетразамещенные производные фурана. Выявлено, что эти соли в условиях реакции наряду с перегруппировкой подвергаются расщеплению с образованием *п*-хлорбензойной кислоты и нового иллада, который стабилизируется за счет 3,2-перегруппировки Стивенса. Аммониевые соли, содержащие наряду с *п*-метоксифенацильной алкен-2-илъную группу, в аналогичных условиях или под действием кристаллической соды без растворителя подвергаются исключительно 3,2-перегруппировке Стивенса, а соли с бензилъной группой из возможных конкурирующих перегруппировок Стивенса и Соммле вступают в 1,2-перегруппировку Стивенса.

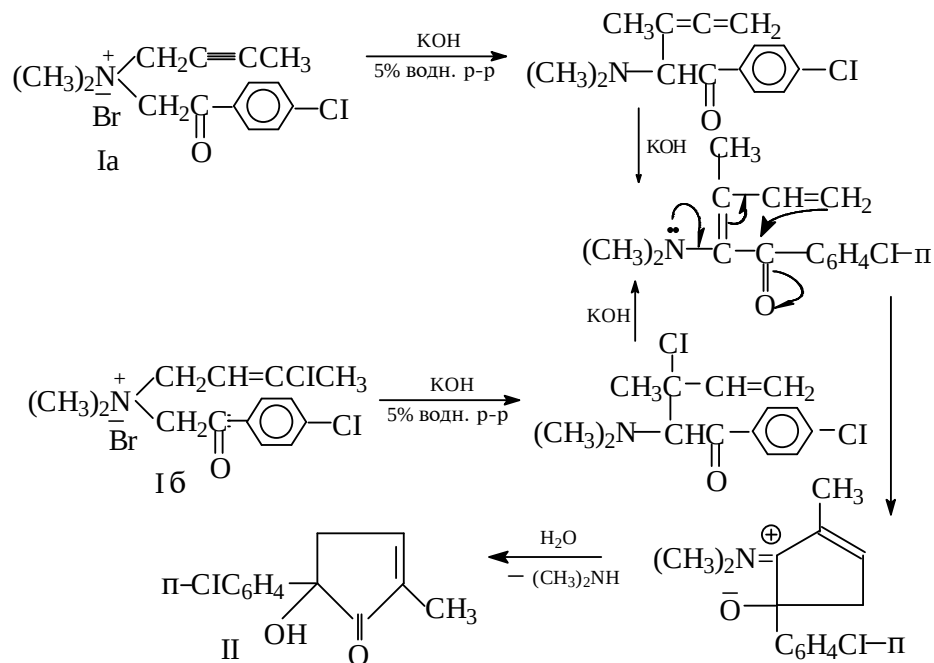
Табл. 3, библ. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что аммониевые соли, сочетающие ацетонилъную или фенацильную и 2-бутинилъную или 3-хлор-2-бутинилъную группы, под действием метилата натрия или порошка едкого кали подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием производных циклопентенона (1, 2). Как известно, последние входят в состав простагландинов (3), поэтому поиск новых путей синтеза производных циклопентенона является актуальной задачей.

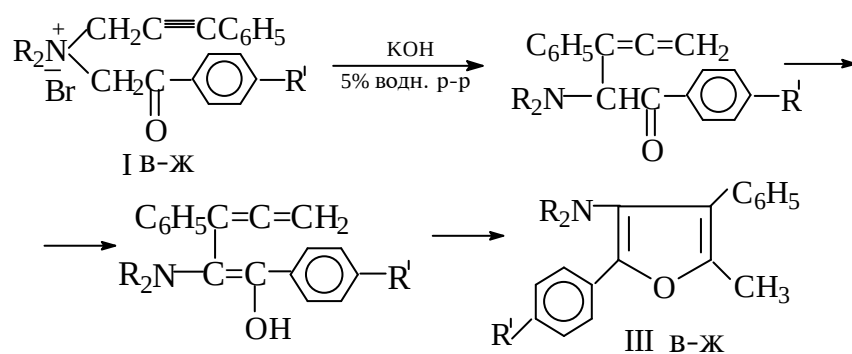
Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей Ia-ж, содержащих фенацильную или *п*-хлорфенацильную и 2-алкинилъную группы, а также солей Iz-л, содержащих *п*-метоксифенацильную и алкен-2-илъную или бензилъную группы. Перегруппировка осуществлена под

действием 5% водного раствора едкого кали, а в некоторых случаях – кристаллической соды без растворителя.

Исследования показали, что, как и следовало ожидать, аммониевые соли Ia,б, содержащие наряду с *п*-хлорфенацильной 2-бутильную или 3-хлор-2-бутильную группу, как и в случае солей с фенацильной группой [1,2], образуют один и тот же продукт – производное цикlopентенона II (табл.1).



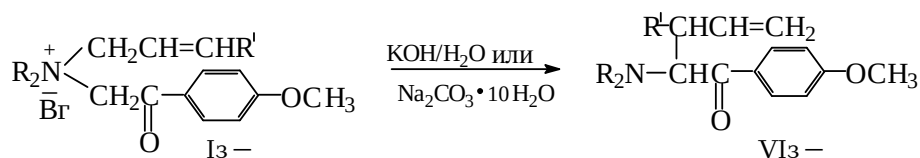
Соли Iв-ж, содержащие 3-фенил-2-пропильную группу, под действием едкого кали в аналогичных условиях образуют тетразамещенные производные фурана (табл.1).



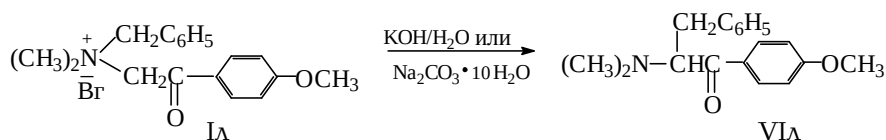
I, III: R = CH₃, R¹ = H (в); R = CH₃, R¹ = Cl (г); R = C₂H₅, R¹ = Cl (д); R₂ = (CH₂)₅, R¹ = Cl (е); R₂ = (CH₂CH₂)₂O, R¹ = Cl (ж).

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{array} \xrightarrow{\text{OH}^-} \left[\text{R}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Cl} \\ \text{A} \end{array} \right] + \text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} \\
 \text{I B-Ж} \qquad \qquad \qquad \text{V} \\
 \text{OH}^- \downarrow \text{R}=\text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\
 \qquad \qquad \qquad \text{R}_2\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \\
 \qquad \qquad \qquad \text{IV}
 \end{array}$$

В случае солей I з-к, содержащих *l*-метоксифенацильную и алкен-2-ильную группы, в результате перегруппировки получаются неопределенные α -диалкиламино-кетоны ароматического ряда, причем из конкурирующих 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса имеет место только последняя.



При перегруппировке соли Іл, сочетающей п-метоксифенацильную и бензильную группы, из конкурирующих перегруппировок Стивенса и Соммле имеет место исключительно первая.



На примере соли I_3 показано, что перегруппировка протекает и в ацетоне под действием карбоната калия [4]. Склонность солей I_3 -л к осмолению в присутствии основных агентов и продуктов их перегруппировки при перегонке не дает возможности количественно охарактеризовать влияние метоксильного заместителя в p -положении фенильной группы на ход перегруппировки и выходы продуктов.

Строение полученных продуктов установлено с помощью ИК и ЯМР ^1H спектров (табл. 3), а чистота при возможности проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометрах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ^1H получены на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц и "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц относительно внутреннего стандарта (TMS) в CCl_4 и дейтерированном D₃-диметилсульфоксиде.

Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 100-220°C (16°C/мин), длина колонки 2000x3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газ-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общее описание перегруппировки солей I а-л. К 0,015 моля аммониевой соли добавляли 5% водный раствор 0,03 моля гидроксида калия. После окончания слабоэкзотермической реакции реакцию смесь выдерживали при 40-45°C 30 мин, после чего охлаждали ее до комнатной температуры.

В случае солей Ia, б добавляли эфир (бензол). Эфирный (бензольный) слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные (бензольные) экстракты сушили сульфатом магния и перегоняли.

В случае солей Iv-ж продукты реакции подкисляли бромистоводородной кислотой, после чего реакцию смесь экстрагировали эфиром и бензолом. Объединенные эфирно-бензольные экстракты сушили сульфатом магния. После отгонки растворителей получили 0,6-0,7 г (28-31%) л-хлорбензойной кислоты V, т. пл. 243°C (спирт) [5]. Найдено, %: С 68,95; Н 4,68. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 69,43; Н 4,13. ИК спектр, ν , см^{-1} : 815, 1480, 1600, 3030, 3070 (C_6H_4), 1710, 2900 (COOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,40 д и 7,92 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, J 9,2 Гц), 12,60 уш.с. (1H, COOH).

Водный раствор обрабатывали поташем и дважды экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили сульфатом магния, после отгонки эфира остаток несколько раз промывали гексаном и при возможности продукты перегруппировки перегоняли или идентифицировали без перегонки (табл. 1). Из общего гексанового раствора в случае соли I д после отгонки гексана получили 0,2 г неочищенного вязкого вещества, которое содержит в основном диэтил-(2-фенил-2,3-бутадиенил)амин (IV) с молекулярным весом 209,5 (по титрованию) $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}$. Вычислено М 213. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1930($\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$); 700, 770, 820, 1600, 3075 (C_6H_5).

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений II и IIIв-ж

Исход- ная соль	Продукт перегрупп- пировки	Выход, %	Т.кип., °C/мм рт ст [Т.пл., °C]	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %			П- хлорбен- зойная кислота (V), выход, %
				C	H	N		C	H	N	
I а	II	70	108-111 / 7	64,23	5,41	—	C ₁₂ H ₁₁ Cl O ₂	64,73	4,98	—	—
I б	II	63	110-113 / 8	64,28	5,45	—	C ₁₂ H ₁₁ ClO ₂	64,73	4,98	—	—
I в	IIIв	88 (83) *	110-115 / 5	81,89	6,34	4,71	C ₁₉ H ₁₉ NO	82,28	6,90	5,05	—
I г	IIIг	85 (84) *	[108- 110]	72,69	5,28	4,97	C ₁₉ H ₁₈ ClNO	73,19	5,82	4,49	24
I д	IIIд	59	—	73,72	6,88	4,31	C ₂₁ H ₂₂ ClNO	74,22	6,52	4,12	28
I е	IIIе	63,5	—	74,65	5,86	4,02	C ₂₂ H ₂₂ ClNO	75,04	6,30	3,98	29
I ж	IIIж	60,2	—	72,67	5,99	4,32	C ₂₁ H ₂₀ ClNO ₂	71,28	5,70	3,96	32

Примечание. * Выход продукта перегруппировки под действием кристаллической соды.

Таблица 2

Условия проведения и результаты перегруппировок солей Из-л при 45-50°C

Исходная соль	Растворитель	Основной агент	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. Кип., °C / мм рт ст [Т. пл., °C]	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
							C	H	N		C	H	N
Из	H ₂ O ацетон без/р- ля	5% вод. р-р KOH K ₂ CO ₃ обезвож. Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	VI з	45 50 72*	111-113 / 1 –	1,5517 –	71,63	8,56	5,51	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂	72,07	8,21	6,00
I и	H ₂ O без/р- ля	5% вод. р-р KOH Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	VI и	65 88*	117-119 / 2	1,5490	72,34	8,13	5,18	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	72,84	8,56	5,66
I й	H ₂ O	5% вод. р-р KOH	VI й	76	[130]	–	74,26	8,01	4,88	C ₁₇ H ₂₃ NO ₂	74,69	8,48	5,12
I к	H ₂ O	5% вод. р-р KOH	VI к	80 *		6	74,64	8,21	4,44	C ₁₈ H ₂₅ NO ₂	75,22	8,77	4,87
I л	H ₂ O без/р- ля	5% вод. р-р KOH Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	VI л	66 78 *	133-134 (3) [≈ 54]	–	76,91	6,98	5,43	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂	76,20	7,46	4,94

Примечание: * Продукт реакции не перегонялся, спектр ЯМР ¹H практически не отличается от спектра перегнанного соединения, содержит 4-6% примеси

Таблица 3

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений II, IIIв-ж и VIз-л

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц)
II	1500, 1590, 1600, 3080 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1640 ($\text{C}=\text{C}$); 1715 ($\text{C}=\text{O}$); 3340-3350 (OH)	1,75д (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{J}7,0$); 2,75д (2H, $\text{CH}_2\text{J}7,1$); 4,12 уш. с (1H, OH); 6,9-7,3 м (1H, $\text{CH}=\text{}$); 7,22 д и 7,40д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$, J 9,2)
III в	690, 765, 1605, 1815, 1880, 3030, 3070 (C_6H_5 ,); 1035, 1120, 1250, 1520, 1750 (фуран.кольцо)	2,07 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2,75 с (6H, NCH_3); 7,20-7,50 м (10H, C_6H_5)
III г	690, 765, 1610, 1810, 1880, 3030, 3065 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1020, 1030, 1245, 1520, 1750 (фуран.кольцо)	2,08 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2,77 с (6H, NCH_3); 7,22-7,51 м (5H, C_6H_5); 7,27д и 7,45 д (4H, C_6H_4 -Cl-n, J 9,2)
III д	690, 770, 1605, 1810, 1880, 3030, 3065 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1020, 1040, 1250, 1520, 1750 (фуран.кольцо)	1,03 т (6H, CH_3CH_2 , J 7); 2,04 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 3,03 к (4H, CH_3CH_2); 7,18-7,43 м (5H, C_6H_5); 7,24 д и 7,41 д (4H, C_6H_4 -Cl-n, J 9,3)
III е	690, 765, 1610, 1810, 1880, 3030, 3070 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1020, 1035, 1250, 1520, 1580, 1750 (фуран.кольцо)	1,2-1,7м (6H, $\beta, \gamma\text{-CH}_2$); 2,08 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2,25т (4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{J}7,3$); 7,20-7,50 м (5H, C_6H_5); 7,26 д и 7,45 д (4H, C_6H_4 -Cl-n, J 9,2)
III ж	700, 1615, 1815, 1880, 3035, 3070 (C_6H_5 , C_6H_4 -Cl-n); 1020, 1040, 1250, 1520, 1590, 1750 (фуран.кольцо)	2,06 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2,51 т (4H, NCH_2 , J 4,7); 3,6 т (4H, CH_2O , J 7,3); 7,21-7,49 м (5H, C_6H_5); 7,21д и 7,44 д (4H, C_6H_4 -Cl-n, J 9,2);
VI з	920, 990, 1640, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 700, 765, 1500, 1570, 1600, 3015, 3065 (C_6H_4); 1660 ($\text{C}=\text{O}$); 1020, 1200, 1240, 1260 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	2,36 с (6H, NCH_3); 2,37-2,76 м (2H, CH_2); 3,90 с (3H, OCH_3); 4,05 д.д (1H, NCH , J ₁ 9,3; J ₂ 4,6); 4,75-5,12 м (2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 5,67-5,84 м (1H, $\text{CH}=\text{}$), 6,94 д и 8,04 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, J 9,0)
VI и	915, 995, 1640, 3075 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 700, 760, 1500, 1570, 1600, 3015, 3065 (C_6H_4); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1025, 1200, 1250 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	0,91 д и 1,17 д (3H, CH_3CH , J 6,0); 2,32 с (6H, NCH_3); 2,79-3,0 м (1H, CH_3CH); 3,94 с (3H, OCH_3); 3,90 д и 3,98 д (1H, NCH , J 10,5); 4,87 и 5,05 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, J 10,5); 5,02 д и 5,11 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, J 16,8); 5,62 д.д.д и 5,92 д.д.д (1H, $\text{CH}=\text{}$, J ₁ 9,3; J ₂ 10,5, J ₃ 16,8); 7,42 д и 7,44д (2H, H_a , J 9,0); 7,85 д и 7,93 д (2H, H_b , J 9,0)
VI й	920, 990, 1640, 3075 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 700, 765, 1500, 1570, 1600, 3020, 3065 (C_6H_4); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1020, 1200, 1255 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	1,3-1,6 м (6H, $\beta, \gamma\text{-CH}_2$); 2,34-2,68 м (6H, $\alpha\text{-CH}_2$, NCHCH_2); 3,93 с (3H, OCH_3); 4,04 д.д (1H, NCH , J ₁ 9,3, J ₂ 4,6); 4,75-5,10 м (2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 6,92 д и 8,04 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, J 9,0)
VI к	915, 995, 1640, 3070 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 700, 765, 1500, 1575, 1600, 3015, 3065 (C_6H_4); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1020, 1200, 1255 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	0,90 д и 1,17 д (3H, CH_3CH , J 6,0); 1,3-1,6 м (6H, $\beta, \gamma\text{-CH}_2$); 2,4-2,6 м (4H, $\alpha\text{-CH}_2$); 2,8-3,0 м (1H, CH_3CH); 3,93 с (3H, OCH_3); 3,88 д и 3,96 д (1H, NCH , J 10,5); 4,87 д и 5,05 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, J 10,5); 4,99 д и 5,10 д (1H, $\text{CH}_2=\text{}$, J 16,8); 5,61 д.д.д и 5,99 д.д.д (1H, $\text{CH}=\text{}$, J ₁ 9,3; J ₂ 10,5, J ₃ 16,8); 7,41 д и 7,43 д (2H, H_a , J 9,0); 7,84 д и 7,93 д (2H, H_b , J 9,8)
VI л	700, 770, 1500, 1570, 1600, 3020, 3065 (Ar); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1020, 1240 – 1260 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)	2,41 с (6H, NCH_3); 2,94-3,32 м (2H, CH_2); 3,85 с (3H, OCH_3); 4,30 д.д (1H, NCH , J ₁ 9,3, J ₂ 4,6); 6,86 д и 6,93 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, J 9,0); 7,12-7,27 м (5H, C_6H_5)

В случае солей Із-л, когда продукт перегруппировки из-за осмоления идентифицирован без перегонки, после отгонки эфира остаток дважды промывали гексаном и хорошо сушили в вакууме, а затем проводили ИК и ЯМР ^1H спектральные и элементные анализы.

Перегруппировка солей Із,и,л под действием кристаллической соды. К 0,015 моля испытуемой соли добавляли 0,045 моля кристаллической соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Смесь хорошо перемешивали и растирали. После двухчасового нагревания при 45-50°C и охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь экстрагировали эфиром (3x8 мл). Объединенные эфирные экстракты сушили сульфатом магния, после отгонки эфира остаток дважды промывали гексаном и сушили в вакууме (табл. 1, 2.).

Перегруппировка соли Із под действием карбоната калия в ацетоне. К 3,5 г (0,015 моля) соли Із в 5 мл ацетона добавляли 6,2 г (0,045 моля) карбоната калия. Реакционную смесь кипятили 20 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и отгоняли ацетон. К остатку добавляли воду и полученный раствор экстрагировали эфиром (3x8 мл). Объединенные эфирные экстракты сушили сульфатом магния и перегоняли (табл. 2).

Պ-ՔԼՈՐ- ԵՎ Պ- ՄԵԹՕՔՍԻՖԵՆԱՑԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

**Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԲԱՐՍՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է պ-քլորֆենացիլ և 2-ալկիլնիլ կամ 3-քլոր-2-բուտենիլ խմբեր պարունակող ամոնիումական աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը կալիումի հիդրօքսիդի 5% ջրային լուծույթի և առանց լուծիչի բյուրեղական սոդայի ազդեցությամբ: Ցույց է տրվել, որ երկու դեպքում էլ վերախմբավորման արգասիքների էլքերը համարյա նույն են: Հաստատվել է, որ պ-քլորֆենացիլ խմբի հետ մեկտեղ 2-բուտինիլ կամ 3-քլոր-2-բուտենիլ խումբ պարունակող աղերի փոխազդեցությունը հիմնային ազենտի հետ բերում է մինևույն արգասիքի՝ ցիկլոպենտենոնի ածանցյալի առաջացման, իսկ պ-քլորֆենացիլ և 3-ֆենիլ-2-պրոպիլնիլ խմբեր պարունակող աղերը նման պայմաններում առաջացնում են ֆուրանի քառատեղակաված ածանցյալներ: Ցույց է տրվել նաև, որ այդ աղերը ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են նաև հալոֆորմային տիպի ճեղքման, առաջացնելով պ-քլորբենզոական թթու և նոր իլիդ, որը կայունանում է ի հաշիվ Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման: Պ-Մեթօքսիֆենացիլ խմբի հետ ալկեն-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը համանման պայմաններում կամ առանց լուծիչի բյուրեղական սոդայի ազդեցությամբ ենթարկվում են բացառապես Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման, իսկ բենզիլային խմբով նմանակները հնարավոր մրցակից Ստիվենսի եւ Սոմմերի վերախմբավորումներից ենթարկվում են Ստիվենսի վերախմբավորման:

STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING P-CHLORO- AND P-METHOXYPHENACYL GROUPS

G. T. SARGSYAN, L. A. BABAYAN, B. E. KARAPETYAN, J. V. GRIGORYAN,
H. A. PANOSSYAN and S. T. KOCHARYAN

Stevens rearrangement of ammonium salts with p-chlorophenacyl- and 2-alkinyl- or 3-chloro- 2-butenyl groups under the action of 5%-aqueous solution of potassium hydroxide or kristalline soda without solvent is studied. It is found that in the both cases the yields are the same. It is established that the interaction of ammonium salts containing p-chlorophenacyl- and 2-butenyl- or 3-chloro-2-butenyl groups with basic agent leads to the same product - cyclopentenone derivative. In the same conditions the ammonium salts with p-chlorophenacyl- and 3-phenyl-2-propinyl groups form tetrasubstituted derivatives of furane. It is shown also that in the conditions of above reactions in the result of haloform cleavage p-chlorobenzoic acid and the new ylides are formed. The latter is stabilized by 3,2- Stevens rearrangement. It is shown that the salts containing p-methoxyphenacyl with alkene-2-yl groups in same conditions or by the action of kristalline soda undergo exclusively a 3,2-rearrangement and salts with benzyl group in the same conditions form only the 1,2- Stevens rearrangement products. In the both cases not easily obtainable α -dialkylaminoketones are prepared with the nearly same yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Восканян В.С.* // ДАН АрмССР, 1977, т. 30, ¹⁴, с. 327.
- [2] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Восканян В.С., Бабаян М.А.* // Арм.хим.ж., 1977, т. 30, ¹¹², с. 971.
- [3] Простагландины / под ред. И.С. Ажгихина. М., 1978, с. 313.
- [4] *Бабаян Л.А., Григорян Дж.В., Кочарян С.Т.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 129.
- [5] Словарь органических соединений. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 440.