

УДК 542.947.951.8.952+547.12.384

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартirosян, Э. М. Аракелян,
 Н. М. Давтян

Стивенсовская перегруппировка диметилфенацил(3-хлорбутен-2-ил)-
 аммония

(Представлено 28/IX 1970)

Изучено поведение 3-хлорбутен-2-ильной группы в перегруппировке Стивенса. Интерес вызван тем, что в литературе нет сведений по перегруппировке Стивенса с участием галогенсодержащих групп. Имеется лишь наблюдение, что при щелочном расщеплении хлористого метилбензилди(3-хлорбутен-2-ил)аммония образуется третичный амин $C_{16}H_{19}N$, строение которого не было установлено. Высказано предположение, что оно образуется в результате внутримолекулярного углеродалькилирования (1).

В связи с тем, что четвертичные аммониевые соли, содержащие 3-хлорбутен-2-ильную группу, в щелочной среде легко подвергаются дегидрохлорированию-расщеплению, в качестве принимающей группы избрали фенацильную, с участием которой перегруппировка Стивенса протекает исключительно легко (2). Взаимодействием 1-диметиламино-3-хлорбутена-2 с m -бромацетофеноном в эфирной среде с 80% выходом получен бромистый диметилфенацил-(3-хлорбутен-2-ил)аммоний (т. пл. 127—128°. Найдено %: \overline{Br} 24,05, $\overline{C_{14}H_{19}}$, \overline{BrClNO} . Вычислено %: \overline{Br} 24,06).

При взаимодействии этой соли с тройным молярным количеством 20% водной или спиртовой щелочи происходит экзотермическая реакция, в результате которой ковалентно связанный хлор полностью переходит в ионное состояние. После подкисления продукта реакции выделен с 50—60% выходом α -дикетон (т. к. 121—123°/1 мм, d_4^{20} 1,1142, n_D^{20} 1,5572 M_R^D 54,33; выч. 53,57; Найдено %: C 76,62, H 6,63; $C_{12}H_{10}O_2$. Вычислено %: C 76,59; H 6,38; 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 215—217°). В ИК спектре имеются поглощения, характерные для C—H ароматического кольца (3080, 3050, 3020 cm^{-1}), —C—C— (1655, 1665 cm^{-1}) и

$$\begin{array}{c} \parallel \quad \parallel \\ O \quad O \end{array}$$

—C—C— (1630 cm^{-1}).

