

УДК 542.951.8+547.572+547.33+547.323

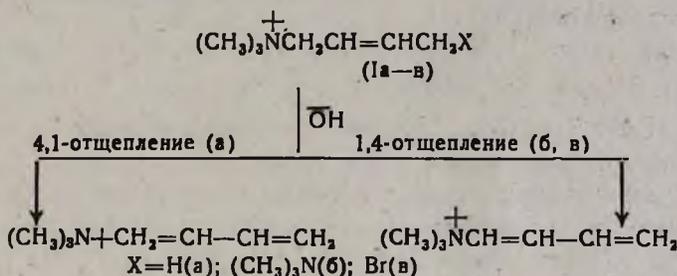
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабалян, А. Х. Гюльназарян, Н. П. Чуркина,  
 Т. А. Саакян

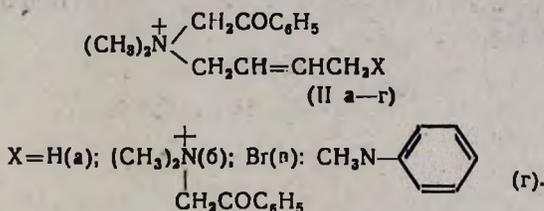
Влияние природы заместителя в 4-положении 1-диметилфенациламмоний-2-бутенбромида на конкуренцию реакций 1,4-отщепления и 3,2-перегруппировки Стивенса

(Представлено 27/VII 1984)

Под действием щелочного агента соли 1-триметиламмоний-2-бутена общей формулы I претерпевают 1,4-(4,1-)-отщепление с образованием 1,3-диенового соединения (1-3).



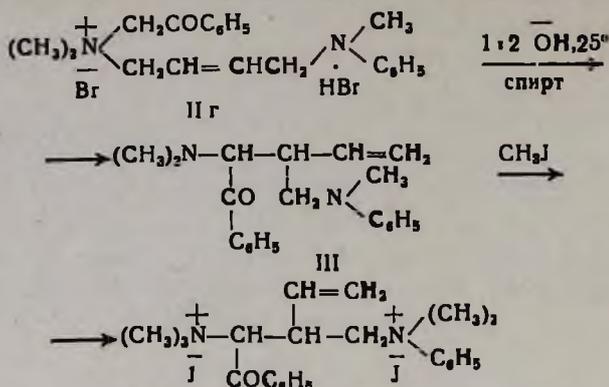
В солях общей формулы II, в которых одна из метильных групп аммонийного азота солей I заменена группой с протоноподвижной  $\alpha$ -метиленовой группой, в данном случае фенацильной, в случае соли IIa имеет место 3,2-перегруппировка Стивенса (4).



Аналогичного результата можно было ожидать и в случае соли IIг, учитывая трудность отщепления аминогруппы.

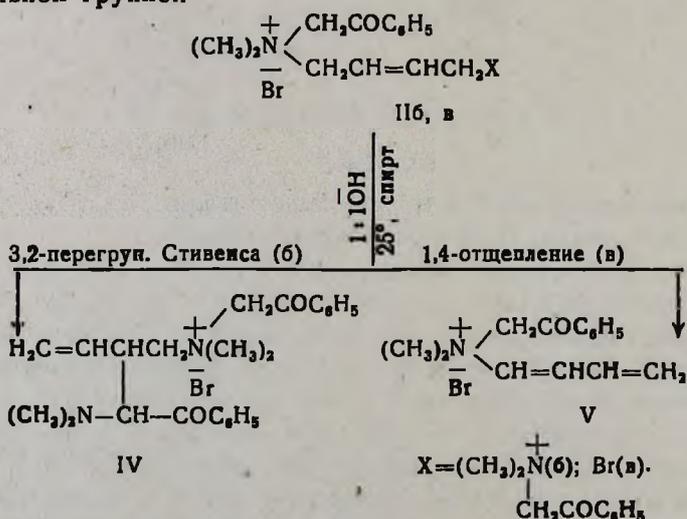
В случае соли IIб конкуренция стивенсовской перегруппировки с реакцией отщепления казалась менее вероятной, особенно для соли IIв. Наши предположения оправдались лишь частично. В случае щелочного расщепления гидробромида бромистого 1-диметилфенациламмоний-4-метилфениламино-2-бутена (IIг), как и предполагалось, имеет место исключительно перегруппировка Стивенса с образованием 2-(N-метил-N-фениламинометил)-1-диметиламино-1-бензоил-3-бутена (III) с выходом 89,3% в виде стекловидной массы. М найд. 319 C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, М выч. 322. Найдено %: N 8,76. Вычислено %: N 8,69. Строение подтверждается данными ИК и ПМР спектроскопии. Т. пл. дийодметила-

та 155—156°. Найдено % : N 4,80;  $\bar{J}$  41,20.  $C_{22}H_{21}N_2O$ . Вычислено % : N 4,62;  $\bar{J}$  41,90. ИК спектр подтверждает предложенную структуру.



В случае взаимодействия соли IIб со щелочью из двух возможных направлений имеет место исключительно 3,2-перегруппировка Стивенса с образованием 1-диметилфенациламмоний-3-диметиламино-3-бензил-2-винилпропанбромид (IV) с выходом 76,2%. Т. пл. 142—143°. М (по титрации амина) 458, М (по титрации ионного галогена) 459.  $C_{24}H_{21}N_2O_2Br$  М выч. 459. Найдено % : N 6,34;  $\bar{Br}$  17,43. Вычислено % : N 6,10;  $\bar{Br}$  17,42.  $R_f=0,33$ . (ТСХ на „Силуфоле UV—254“). ИК спектр подтверждает предложенную структуру.

В тех же условиях соль IIв гладко подвергается 1,4-дегидробромированию с образованием 1-диметилфенациламмоний-1,3-бутадиенбромид (V) с выходом 93%. М найд. 298.  $C_{14}H_{18}NOBr$ . М выч. 296. Найдено % : N 4,84;  $\bar{Br}$  26,80. Вычислено % : N 4,89;  $\bar{Br}$  27,03.  $R_f=0,58$ . (ТСХ на „Силуфоле UV—254“) ИК спектр подтверждает предложенную структуру. Соль IIв ведет себя как истинный виниллог солей с  $\beta$ -бромэтильной группой<sup>(5)</sup>, подтверждая исключительную легкость дегидробромирования в солях с  $\beta$ -бромэтильной или 4-бром-2-бутенильной группой



Институт органической химии  
АН Армянской ССР

1-Դիմեթիլֆենացիլաժոնիում-2-բուտեն բրոմիդի 4-րդ դիրքում գտնվող տեղակալիչի բեռայթի ազդեցությոնը 1,4-պոկման և Ստիվենսյան 3,2-վերախմբավորման ռեակցիաների մրցակցության վրա

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է 4-րդ դիրքում տրիմեթիլամոնիում, N-մեթիլանիլին- կամ բրոմ տեղակալիչ պարունակող 1-դիմեթիլֆենացիլամոնիում-2-բուտենային աղբրի հիմնային ճեղքման ռեակցիան: Հաշվի առնելով ֆենացիլ խմբում մեթիլենային ջրածնի հեշտ պրոտոնացման հընարավորությունը նրանց հիմնային ճեղքման ժամանակ կարելի էր սպասել մրցակցություն 1,4-պոկման և Ստիվենսյան 3,2-վերախմբավորումների միջև:

Մեր հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ կախված աղի 4-րդ դիրքում գտնվող տեղակալիչի բնույթից տեղի է ունենում նշված մրցակից ռեակցիաներից միայն մեկը: 4-րդ դիրքում տրիմեթիլամոնիումային կամ մեթիլանիլինային խմբեր պարունակող աղբրի ճեղքումից բացառապես ստացվում են Ստիվենսյան վերախմբավորման արգասիքներ և իսպառ բացակայում են 1,4-պոկման արգասիքները, այն դեպքում, երբ 4-րդ դիրքում բրոմի առկայության դեպքում տեղի է ունենում հարթ 1,4-դեհիդրոբրոմացում, բերելով համապատասխան 1,3-դիմեթիլամոնիումային աղի գոյացմանը: Այսպիսով 4-բրոմ-2-բուտենային խումբը իրեն պահում է իբրև 2-բրոմէթիլ խմբի իսկական վիճակում, հաստատելով այդ խմբերում դեհիդրոբրոմացման ռեակցիայի շարժանք հեշտությունը:

#### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> Գ. Ա. Ազիզյան, Ս. Շ. Շոբանյան, Ս. Ա. Աբրամյան *և ծր.*, Մշ. ձառ. ԵրԳՄ, №2, 1968.  
<sup>2</sup> Ա. Մ. Գյոլնազարյան, Գ. Ա. Շաակյան, Ա. Գ. Բաբայան, *Արմ. քիմ. ջրն.*, տ. 32, № 4 (1979).  
<sup>3</sup> Ա. Գ. Բաբայան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Ա. Մ. Գյոլնազարյան *և ծր.*, *Արմ. քիմ. ջրն.*, տ. 25, № 2 (1972). <sup>4</sup> Բ. Մ. Millard, Գ. Տ. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 3397 (1963). <sup>5</sup> Գ. Բ. Գրիգորյան, Շ. Գ. Կոչարյան, Ս. Շ. Շոբանյան *և ծր.*, *Արմ. քիմ. ջրն.*, տ. 38, № 2 (1975).