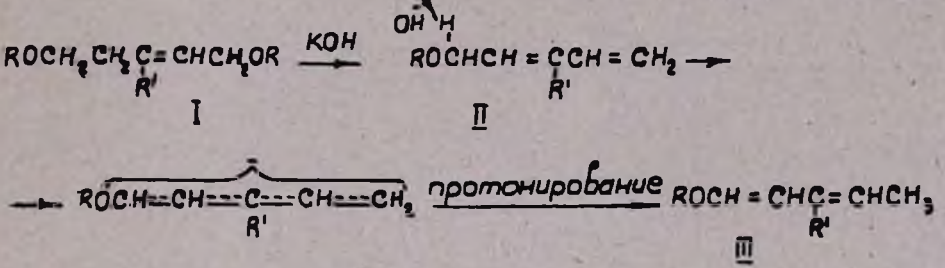
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 4, 1973

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.371+547.373

ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1-АЛКОКСИАЛКАДИЕНОВ-2,4

При изучении реакции расщепления 1,5-диалкоксипенценов-2 (I) действием едкого кали (125—130°) впервые наблюдена прототропная изомеризация образующихся в результате 1,2- и 1,4-расщепления 1-алкоксиалкадиенов-2,4 (II) в соответствующие 1-алкоксиалкадиены-1,3 (III) в трех изомерных формах (*цис-цис, цис-транс, транс-транс*).



I II III

Например, при расщеплении (125—130°, в течение 5 час.) 1,5-дибуток-сипентена-2 получена смесь *цис-цис, цис-транс-, транс-транс*-1-бутоксипентадиенов-1,3 с т. кип. 61—65°/9 *мм*; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8392; выход 81,5%. Найдено %: С 77,3; Н 11,4. $C_9H_{16}O$. Вычислено %: С 77,1; Н 11,4. В хроматограмме (ЛХМ-8МД, колонка 3 *м* × 4 *мм*, твин-80, лукоил М-500 и ПЭГ-4000 на хроматоне-W, газ-носитель — гелий, 35—40 *мл/мин*) обнаружены три близко расположенных пика.

Аналогичные результаты получены и в случаях, когда R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, R′=H и R=C_2H_5, R′=CH_3.

Строение 1-алкоксиалкадиенов-1,3 доказано даннымн ИК спектрального анализа и кислотным гидролизом.

В ИК спектрах III найдены полосы поглощения при 1645—1610 (—CH=CH—CH=CH—), 1090, 1190 (RO—) $см^{-1}$.

При гидролизе 5%-ной серной кислотой [1] изомеризованные продукты расщепления — 1-алкоксиалкадиены-1,3 (III, R′=H), полностью гидролизуются, образуя только один альдегид — γ-метилкротоновый альдегид с т. кип. 50—52°/45 *мм*; n_D^{20} 1,4420; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 158—159° (в лит. [1] т. кип. 50—53°/45 *мм*, n_D^{20} 1,4432; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 158—159°).

В подтверждение протекания указанной прототропной изомеризации нами по известной прописи [2] получены чистые II ($R=C_3H_5$, C_5H_7, C_4H_9; $R'=H$) в *цис-* и *транс*-формах и в изученных условиях нацело изомеризованы в III.

Хроматограммы III, полученные при изомеризации синтезированных II, идентичны III ($R'=H$), полученным при расщеплении I ($R'=H$).

В продуктах расщепления нами не обнаружены эфиры, содержащие пентадиен-1,4-ильную группу, которые могли бы получиться в результате 1,3-сдвига водорода. Их отсутствие доказано и при частичной изомеризации II.

Таким образом, полученные данные дают нам основание считать, что в процессе имеет место не двойной 1,3-, а 1,5-сдвиг водорода по вышеприведенной схеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. Н. Назаров, С. М. Макин, П. К. Крупцов*, ЖОХ, 29, 3693 (1959).
2. *А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян*, ЖОХ, 31, 611 (1961).

А. А. ПОГОСЯН
Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 25 IX 1972