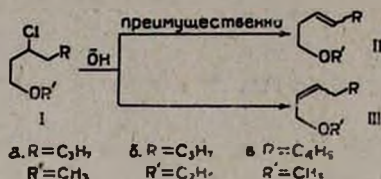


карбокатионов существенно снижена по сравнению с третичными их аналогами.

Нами обнаружено, что, вопреки ожиданию [2], хлориды I дегидрохлорируются преимущественно (до 90% и более) с образованием эфиров II.



Причем выяснилось, что доля эфиров II бывает максимальной (II : III = 96 : 4) в хорошо сольватирующих анионы растворителях (спирты, вода) и заметно уменьшается (II : III = 36 : 64) лишь при применении сухого метилата натрия в диметилсульфоксиде.

Полученные данные становятся понятными, если, следуя Снину [3], принимать, что дегидрохлорированию I предшествует промежуточное образование ионных пар, доля которых зависит от сольватационных свойств реакционной среды, а региоселективность их депротонирования определяется *p*-эффектом соседней группы [1].

Смесь 0,05 моля I, 0,1—0,2 моля едкой щелочи в растворителе (вода, метанол, этанол, диметилсульфоксид) при перемешивании нагревали при 70—90° 5—7 ч. После обычной обработки реакционные продукты экстрагировали эфиром и при помощи ГЖХ заведомо известных образцов II и III, синтезированных по [4, 5], определяли соотношение последних в образовавшейся смеси олефинов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
2. Ю. В. Поконова, Галондэфиры, Изд. «Химия», М.-Л., 1966, стр. 253.
3. R. A. Snee, H. M. Robbins, J. Am. Chem. Soc., 91, 3100 (1969).
4. L. Crombie, J. Gold, S. H. Harper, B. J. Stokes, J. Chem. Soc., 1956, 136.
5. A. J. Vagel, J. Chem. Soc., 1948, 616.

А. А. ГЕВОРКЯН,
А. С. АРАКЕЛЯН,
С. М. КОСЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

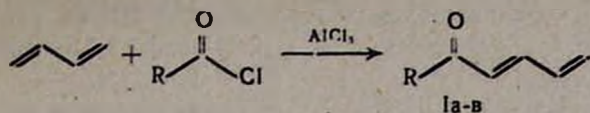
Поступило 8 XII 1981

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 408—409 (1982 г.).

УДК 547.322+547.384

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА

Нами впервые осуществлено непосредственное ацилирование бутадиена хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии треххлористого алюминия при —78°. Продуктами реакций являются алкилбутадиенилкетоны Ia-в.



а. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; б. $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$; в. $\text{R}=\text{Cl}(\text{CH}_2)_6$

Ацилирование проводили в хлористом метиле действием хлорангидридов пропионовой, валериановой и 7-хлоргептановой кислот при молярном соотношении бутадиен: ацилирующий агент: треххлористый алюминий 2:1:1. Соединения Ia-в образуются с высокой степенью чистоты, по данным ТСХ и ГЖХ, с выходами 44—58%.

В спектрах ПМР (100 МГц) Ia-в константа спин-спинового взаимодействия протонов дизамещенной двойной связи равняется 16 Гц, что свидетельствует об образовании соответствующих *транс*-изомеров, т. е. реакция ацилирования протекает стереоселективно.

Следует отметить, что в ИК спектрах Ia-в наблюдается расщепление полосы карбонильной группы на 20—25 см^{-1} в области 1660—1695 см^{-1} . По-видимому, подобное расщепление является характерным для *транс*-изомеров алкилбутадиенилкетоней.

транс-1,3-Гептадиен-5-он (Ia). Т. кип. 70°/7 мм рт ст, n_D^{20} 1,4959. ПМР спектр, δ , м. д. (CCl_4): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COSH}_d=\text{CH}_e\text{CH}_f=\text{CH}_g\text{H}_h$ 1,0 т (3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}=7,0$), 2,52 кв (2H, CH_2), 5,51 расщепл. дд (1H, H_a , $J_{\text{AC}}=10,2$, $J_{\text{AB}}=2,0$), 5,65 расщепл. дд (1H, H_b , $J_{\text{BC}}=17,2$), 6,19 д (1H, H_d , $J_{\text{DE}}=16,4$), 6,50 ддд (1H, H_c , $J_{\text{CE}}=10,6$), 7,17 дд (1H, H_e). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1628 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), 1675, 1695 ($\text{C}=\text{O}$). ТСХ анализ: силуфол, эфир, ДНФГ, R_f 0,69. ДНФГ производное, т. пл. 144°. Найдено %: С 54,08; Н 5,07. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$. Вычислено %: С 53,79; Н 4,82.

транс-1,3-Нонадиен-5-он (Iб). Т. кип. 81°/8 мм рт ст, n_D^{20} 1,4911.

11-Хлор-*транс*-1,3-ундекадиен-5-он (Iв). Т. кип. 112°/1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5022. Соединения Iб и Iв имеют аналогичные Ia спектральные характеристики.

Г. Г. МЕЛИКЯН,
К. А. АТАНЕСЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 XII 1981

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 409—410 (1982 г.).

О РЕАКЦИИ АМИДА β -(3-ИНДОЛИЛ)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

Согласно данным [1], конденсация амидов арилпропионовых кислот с альдегидами приводит к образованию лактамов. Оказалось, что метод может быть успешно применен и для синтеза индолоазепинов.

Так, нами показано, что при конденсации амида β -(3-индолил)пропионовой кислоты с бензальдегидом в присутствии пятиокиси фосфора и