

62. I. Iämnefors, A. Claesson M. Karlson, Acta Pharm. Suec., 12, 435 (1975).
63. М. В. Маэров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1279 (1973).
64. F. Bardone-Gaudemar, Ann. chim. (Paris), 3, 58 (1958).
65. F. Bardone-Gaudemar, Compt. rend., 242, 2471 (1956).
66. M. Bertrand, J. Elguero, R. Jacquier, J. Le Gras, Compt. rend., C-262, 782 (1966).
67. C. Santelli, Tetrah. Lett., 1980, 2893.
68. G. Colspeau, J. Elguero, R. Jacquier, Bull. soc. chim. France, 2, 1970, 689.
69. J. H. Wollz, J. S. Matthews, J. Am. Chem. Soc., 74, 2559 (1952).
70. J. H. Wollz, H. E. Merrill, J. Am. Chem. Soc., 80, 866 (1958).
71. P. Crabbe, E. Valarde, Chem. Comm., 4, 241 (1972).
72. М. В. Маэров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1763 (1972).
73. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 37, 430 (1984).
74. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 270 (1982).
75. А. В. Карапетян, А. П. Хримян, Тезисы молодежной конференции по органическому синтезу, Ереван, 1981, стр. 3, 1983, стр. 49.
76. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 40 (1981).
77. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 158 (1982).
78. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, ХГС, № 2, 230 (1984).
79. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Тезисы III Всесоюзной конференции по химии азотистых гетероциклов, Ростов-на-Дону, 1983, стр. 49.
80. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР № 1018941, Бюлл. изобр. № 19 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 2, стр. 111—117 (1984 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХІ. РЕГИО- И СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СИСТЕМ

Г. А. ПАНОСЯН, А. В. САРГСЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН,
С. К. ВАРДАПЕТАН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 I 1984

Реакция диметилбутадиенилкарбинола I с метанолом протекает с высокой регио- и стереоселективностью, в то время как замещение гидроксила как в I, так и в диметилизопропенилвинилкарбиноле VI на хлор происходит со снижением стереоселективности. Взаимодействие диеновых галогенидов III и IV с аминами также отличается высокой регио- и стереоселективностью.

Рис. 2, библи. ссылки 8.

Известно, что многие аллильные системы в зависимости от природы субстрата и реагента, а также среды и условий проведения реакций проявляют определенные «аномальности» [1—5]. Среди аллильных превращений особое место занимают реакции пентадиенильных систем, в которых эти особенности проявляются более отчетливо. Пентадиенильные системы интересны и тем, что наиболее приемлемы для построения природных молекул. Исходя из указанных соображений нам казалось

целесообразным на некоторых модельных примерах пентадиенильных систем проследить за поведением кратных связей в ряде реакций.

В качестве такой системы был выбран диметилбутадиенилкарбинол с Е-конфигурацией кратной связи, синтезированный разными путями Джонсом и Назаровым с сотр. [6—8]. Для полной уверенности в правильности структурных деталей указанного соединения, полученного по методике [6], нами сняты его ПМР и ИК спектры. Анализ спектра этого соединения, полученного на спектрометре с частотой 250 МГц (рис. 1), показывает, что КССВ между двумя атомами водорода дизамещенной двойной связи составляет 14,7 Гц. Это свидетельствует о *транс*-конфигурации двойной связи. Нам не удалось обнаружить сигналов, характерных для *цис*-изомера.

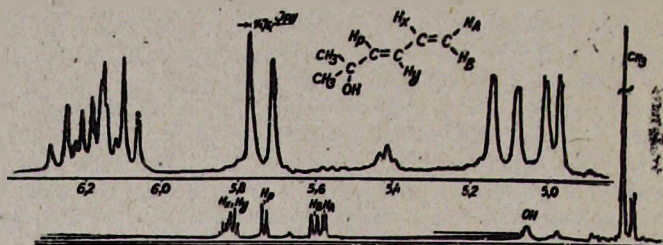
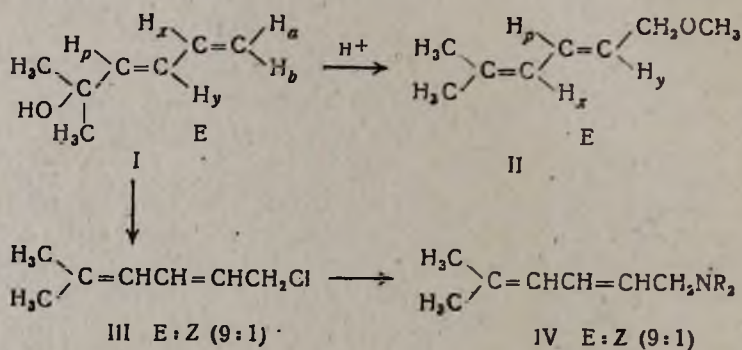


Рис. 1. Спектр ПМР *транс*-диметилбутадиенилкарбинола в CDCl_3 (250 МГц). Знаком (*) обозначены сигналы примесей.

Оказалось, что реакция диметилбутадиенилкарбинола (I) с метиловым спиртом в присутствии серной кислоты протекает аномально с высокой региоселективностью с образованием метилового эфира изомерного первичного карбинола. При этом аллильная двойная связь имеет *транс*-конфигурацию, о чем свидетельствует величина КССВ $J_{\text{HH}} = 15,0$ Гц в спектре ПМР между двумя атомами водорода дизамещенной двойной связи. Отметим также, что и в этом случае не наблюдалось образования *цис*-изомера.



IV, а. $\text{R} = \text{CH}_3$, б. C_2H_5 , в. $(\text{CH}_2)_5$

Однако диеновый хлорид III, полученный первоначальным превращением карбинола I в тозилат и последующим взаимодействием с хлористым литием, уже является смесью *цис*- и *транс*-изомеров с 90% содержанием *транс*-изомера. Об этом свидетельствует наличие в спектрах ПМР двойного набора сигналов для протонов метиленовой группы, а также для одного из атомов водорода дизамещенной двойной связи.

Спектральная картина позволяет однозначно сделать отнесение *цис* и *транс*-изомерам. Характерной чертой этой реакции, помимо высокой стереоселективности, является ее высокая региоселективность. Добавим также, что приблизительно такое же соотношение *Е*- и *З*-изомеров получается и при синтезе диенового хлорида III по [8], т. е. действием хлористого водорода на диметилбутадиенилкарбинол.

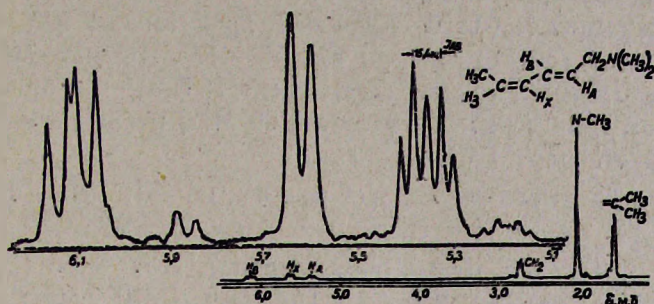
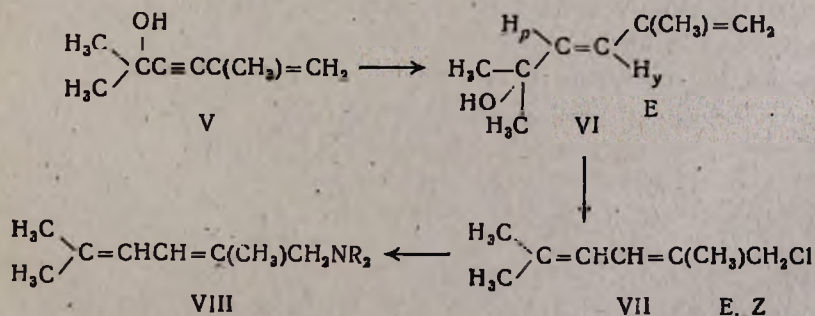


Рис. 2. Спектр ПМР смеси *цис-транс*-изомеров (1:9) 1-*N,N*-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиена в CDCl_3 (250 МГц).

Хлорид III (смесь *Е*- и *З*-изомеров ~9:1) гладко реагирует с различными аминами с образованием продуктов нормального замещения без каких-либо заметных изменений первоначальной конфигурации углеродного скелета. На рис. 2 приведен спектр ПМР смеси *Е*- и *З*-изомеров (9:1) для диметилового производного IVa при 250 МГц.

Далее диметилипропенилэтинилкарбинол V был гидрирован в диметилипропенилвинилкарбинол VI с *Е*-конфигурацией двойной связи алюмогидридом лития по [6]. Показано, что VI реагирует с хлористым водородом, подобно I с высокой региоселективностью. При этом атом хлора связывается с конечным атомом углерода изопропенильной группы с образованием смеси *Е*- и *З*-изомеров хлорида VII с преобладающим содержанием одной из форм. Нам кажется, что основным продуктом является *Е*-изомер. Это предположение сделано на том основании, что в спектре ПМР хлорида III сигнал протонов CH_2Cl группы в *Е*-изомере проявляется в более сильнопольной области, чем соответствующий сигнал в *Е*-изомере. Поэтому в спектре ПМР хлорида VII сигнал CH_2Cl группы в более сильных полях мы приписали *Е*-изомеру.

Реакция VII с аминами аналогично III протекает почти без изменения конфигурации кратной связи, при этом получается амин VIII.



VIII, а. $\text{R}=\text{CH}_3$. б. C_2H_5 ; в. $(\text{CH}_2)_5$.

Соотношение Е- и Z-изомеров определено на основании данных ЯМР спектров.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-72, колонка 2 м×4 мм, заполненная хроматоном-N (0,160—0,200 мм), пропитанным 10% SE-30. Газ-носитель—гелий (30—40 мл/мин) при 55—165°. ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на приборах «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц и «Bruker» M-250 МГц. Внутренний стандарт ГМДС.

5-Метил-1,3-гексадиен-5-ол (I) получен по [6]. Выход 82%, т. кип. 57°/13 мм, n_D^{20} 1,4710. ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 3250—3520 (ОН), 3030, 3010, 3090 (СН), 1605, 1650 (С=С сопряж.), 1130—1150 (СО в СОН); $\delta_{\max}$, 910, 995 (СН=СН₂), 950 (=СН *транс*). ПМР спектр (CDCl₃) на спектрометре с частотой 250 МГц, δ , м. д.: 1,25 с (6Н, СН₃), 2,44ш (1Н, ОН), 4,98 д. д. (1Н, Н_а, J_{ax} = 9,5, J_{ab} = 1,7 Гц), 5,15 д. д. (1Н, Н_б, J_{bx} = 16,5), 5,75 д (1Н, Н_р, J_{py} = 14,7), 6,12 д. д. (1Н, Н_у, J_{xy} = 10,3), 6,22 д. д. д. (1Н, Н_х).

1-Метокси-5-метил-2,4-гексадиен (II). К 10,0 г (0,31 моля) метанола, содержащего несколько капель серной кислоты, прикапывают 6,72 г (0,06 моля) I. Смесь нагревают 5 ч при 40—45°, затем водный слой экстрагируют эфиром, объединенные эфирные экстракты промывают раствором поташа и сушат над сернистым магнием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,2 г (80%) II. Т. кип. 55—57°/15 мм, n_D^{20} 1,4690. С₈H₁₄O. Найдено %: С 76,49; Н 11,12. Вычислено %: С 76,19; Н 11,12. ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 3030 (СН), 1630, 1650 (С=С сопряж.), 1070, 1090, 1130 (СО); $\delta_{\max}$, 870 (СН трехзамещ.), 960 (=СН *транс*). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 1,75 ш [(6Н, =C(CH₃)₂), 3,23 с (3Н, ОСН₃), 3,87 д (2Н, ОСН₂, J = 5,7), 5,50 м (1Н, Н_р, J_{py} = 15,0), 5,81 м (1Н, Н_х, J_{xy} = 10,0), 6,32 д. д. (1Н, Н_у).

1-Хлор-5-метил-2,4-гексадиен (III). а). К смеси 8,0 г (0,05 моля) *n*-толуолсульфохлорида при 25° по каплям добавляют 5,6г (0,05 моля) I. Смесь оставляют при комнатной температуре на 2 дня. Затем при 18—20° прибавляют 10,0 г (0,23 моля) хлористого лития и нагревают 2 ч при 40°. Гидролиз проводят при 20° 150 мл воды. Водный слой экстрагируют эфиром, экстракты промывают разбавленной соляной кислотой, водой и сушат над сернистым магнием. Разгонкой получают 1,8 г (29%) III (смесь Е- и Z-изомеров). Т. кип. 59—61°/9 мм, n_D^{20} 1,5120, d_4^{20} 0,8939. С₇H₁₁Cl. Найдено %: Cl 27,20. Вычислено %: Cl 27,36. ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 3030 (СН), 1630, 1655 (С=С сопряж.); $\delta_{\max}$, 960 (ОН трехзамещ.), 730 (=СН *цис*), 870 (СН трехзамещ.). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: *транс*-изомер: 1,75 ш (6Н, =CCH₃), 4,05 д (2Н, СН₂Cl, J = 7,2), 5,63 м (1Н, Н_р, J_{py} = 16,0), 5,82 д. сп. (1Н, Н_х, J_{xy} = 10,0; J = 1,5), 5,43 д. д. (1Н, Н_у). *цис*-Изомер: 1,82 м [(6Н, =C(CH₃)₂), 4,14 д (2Н, СН₂Cl, J = 7,2), 6,10 д. д. (1Н, Н_у). Остальные сигналы закрыты соответствующими сигналами *транс*-изомера. Дан-

ные приведены из спектра смеси *цис-транс*. б) Получен по [8], выход 63%. Т. кип. 64°/16 мм, n_D^{20} 1,5120. ИК и ПМР данные идентичны с данными вышеприведенного образца.

1-N,N-Диметиламино-5-метил-2,4-гексадиен (IVa). В ампулу помещают 1,4 г (0,01 моля) III и каталитическое количество воды. При 0° прикапывают 1,35 г (0,03 моля) диметиламина, после чего ампулу закрывают и оставляют в холодильнике на 24 ч. Затем реакционную смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой, нейтрализуют содой, экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты сушат над сернокислым магнием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,0 г (68%) IVa (смесь Е- и Z-изомеров). Т. кип. 42—43°/3 мм, n_D^{20} 1,4810, d_4^{20} 0,7677. $C_9H_{17}N$. Найдено %: N 10,13. Вычислено %: N 10,15. ИК спектр, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3030 (CH), 1630, 1655 (C=C сопряж.); $\delta_{\max}$, 960 (=CH *транс*), 730 (=CH *цис*), 860 (CH трехзамещ.). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: *транс*-изомер (250 МГц): 1,56—1,59 м (6H, =CCH₃), 2,02 с [6H, N(CH₃)₂], 2,74 д (2H, NCH₂, $J = 6,9$), 5,40 д. т. (1H, H_A, $J_{AB} = 14,9$), 5,67 д (1H, H_x, $J_{xv} = 11,0$), 6,12 д. д. (1H, H_o). *цис*-Изомер: 1,60—1,63 м (6H, =CCH₃), 2,04 с [6H, N(CH₃)₂], 2,83 д. 2H, NCH₂, $J = 6,9$), 5,23 д. т. (1H, H_A, $J_{AB} = 11,2$), 5,92 д (1H, H_x, $J_{xv} = 10,4$).

1-N,N-Диэтиламино-5-метил-2,4-гексадиен (IVб). В ампуле запаивают смесь 1,0 г (0,0076 моля) III, каталитическое количество воды, 1,1 г (0,015 моля) диэтиламина и оставляют в холодильнике на 24 ч. Обработывают, как описано выше. Разгонкой получают 0,4 г (31%) IVб (смесь Е- и Z-изомеров). Т. кип. 80°/5 мм, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 0,7985. $C_{11}H_{21}N$. Найдено %: N 8,15. Вычислено %: N 8,38. ИК спектр, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3030 (CH), 1630, 1655 (C=C сопряж.); $\delta_{\max}$, 965 (=CH *транс*), 870 (=CH *цис*).

1-N-Пиперидино-5-метил-2,4-гексадиен (IVв). К 3,5 г (0,026 моля) III в присутствии каталитического количества воды прибавляют 2,27 г (0,026 моля) пиперидина. После стояния смеси в течение 24 ч обрабатывают аналогично вышеописанному. Разгонкой получают 2,0 г (41%) IVв (смесь Е- и Z-изомеров). Т. кип. 95—96°/3 мм, n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 0,8472. $C_{13}H_{21}N$. Найдено %: N 7,35. Вычислено %: N 7,78. ИК спектр, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3030 (CH), 1605, 1630 (C=C сопряж.); $\delta_{\max}$, 960 (=CH *транс*), 730 (=CH *цис*), 860 (CH трехзамещ.).

2,5-Диметил-1,3-гексадиен-5-ол (VI). К суспензии 3,8 г (0,1 моля) литийалюминийгидрида в 300 мл сухого эфира в течение 8 ч при кипении растворителя добавляют 12,4 г (0,1 моля) диметилизопропенилэтилжарбинола V, затем смесь охлаждают до 0—5° и гидролизуют разбавленной серной кислотой. Эфирные экстракты промывают водой, сушат над сернокислым магнием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,6 г (84%) VI. Т. кип. 70—72°/14 мм, n_D^{20} 1,4810. $C_8H_{14}O$. Найдено %: C 76,25; H 11,00. Вычислено %: C 76,19; H 11,11. ИК спектр, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3030, 3080 (CH), 3270, 3460 (OH), 1605, 1640 (C=C сопряж.); $\delta_{\max}$, 965 (CH *транс*), 890 (=CH₂), 1140, 1160 (CO в CON). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,28 с (6H, CH₃), 1,80 т

(3H, $=\text{CCH}_3$, $J=1,5$ Гц), 3,05 ш (1H, OH), 4,91 ш (2H, H_α , H_δ), 5,71 (1H, H_β , $J_{\beta\gamma}=16,3$ Гц), 6,23 (1H, H_γ).

1-Хлор-2,5-диметил-2,4-гексадиен (VII). 7,65 г (0,06 моля) VI растворяют в 8 мл сухого эфира. При охлаждении до -8° пропускают 2,19 г (0,06 моля) газообразного хлористого водорода. Выделившийся водный слой экстрагируют эфиром и экстракты присоединяют к раствору. Объединенные экстракты промывают раствором поташа и сушат над сернистым магнием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,0 г (57%) VII. Т. кип. $71-73^\circ/15$ мм, n_D^{20} 1,5130, d_4^{20} 0,8070. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}$. Найдено %: Cl 24,50. Вычислено %: Cl 24,53. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 3030 (CH), 1607, 1645 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), δ_{max} , 860 (CH-трехзамещ.). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,7—1,8 м (9H, $=\text{CCH}_3$), 4,04 с (2H, CH_2Cl), 4,10 с (2H, CH_2Cl), 5,92 м (2H, H_γ , $J_{\gamma\delta}=11,3$ Гц), 6,23 м (1H, H_α). Смесь E- и Z-изомеров 85:15%.

1-N,N-Диметиламино-2,5-диметил-2,4-гексадиен (VIIIa). К 2,4 г (0,016 моля) VII в присутствии каталитического количества воды в ампуле при 0° прибавляют 2,16 г (0,048 моля) диметиламина. После стояния в холодильнике в течение 24 ч реакционную смесь обрабатывают аналогично вышеописанному. Перегонкой выделяют 0,9 г (31%) VIIIa. Т. кип. $42-44^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,4870, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$. Найдено %: N 9,00. Вычислено %: N 9,15. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 3030 (CH), 1613, 1650 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), δ_{max} , 860 (CH трехзамещ.). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,70—1,80 м (9H, $=\text{CCH}_3$), 2,11 с (6H, CH_3), 2,77 с (2H, CH_2), 6,02 ш (2H, H_α , H_γ). Смесь E- и Z-изомеров.

1-N,N-Диэтиламино-2,5-диметил-2,4-гексадиен (VIIIb). Аналогично вышеописанному из 1,2 г (0,008 моля) VII и 1,2 г (0,016 моля) диэтиламина в присутствии каталитического количества воды получают 0,6 г (40%) VIIIb. Т. кип. $45-47^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4900. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$. Найдено %: N 7,76. Вычислено %: N 7,73. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 3030 (CH), 1645 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.), δ_{max} , 850 (CH трехзамещ.). Смесь E- и Z-изомеров.

1-N-Пиперидино-2,5-диметил-2,4-гексадиен (VIIIв). Из 2,9 г (0,02 моля) VII и 1,7 г (0,02 моля) пиперидина в присутствии каталитического количества воды получают 1,8 г (45%) VIIIв. Т. кип. $79-81^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5085. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}$. Найдено %: N 7,30. Вычислено %: N 7,25. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 3030 (CH), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), δ_{max} , 850 (CH трехзамещ.). Смесь E- и Z-изомеров.

ՀԱՊԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХХІ. ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԱՅԻՆ ՍՄՍԵՄԵՐԻ ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՌԵԳԻՈՆ-ԵՎ ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԵԿԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ

Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Հ. Ռ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ղ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ
Լ Շ. Հ. ԲԱԴՄԱՆՅԱՆ

Դիմեթիլբուտադիենիլկարբինոլի (I) ռեակցիան մեթանոլի հետ ընթանում է բարձր ռեգիո- և ստերեոսեկեկտիվությամբ, մինչդեռ հիդրոքսիլի տեղակալումը քլորով ինչպես I-ում, այնպես էլ դիմեթիլիզոպրոպենիլվինիլկարբինոլում (VI) ընթանում է ստերեոսեկեկտիվության նվազումով: III և IV դիենային

Հալոգենիդների և ամինների փոխազդեցության համար հատուկ է բարձր ուն-
դիր և ստերեոսելեկտիվությունը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXI. REGIO AND STEREOCHEMISTRY OF SUBSTITUTION REACTIONS IN PENTADIENYL SYSTEMS

G. A. PANOSSIAN, A. B. SARGSIAN, L. G. GRIGORIAN,
S. K. VARDAPETIAN and Sh. O. BADANIAN

The reaction of dimethylbutadiencarbinol (I) with methanol proceeds highly regio and stereoselectively, where as substitution of the hydroxyl group in (I) and in dimethylisopropenylvinylcarbinol by a chlorine atom occurs with a decrease in stereoselectivity. The interaction of diene halides (III) and (IV) with amines also takes place with a high regio and stereoselectivity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. H. De Wolf, W. C. Jonni, Chem. Rev., 56, 753 (1956).
2. Химия алкенов, под. ред. С. Л. Патая, Изд. «Химия», 1969, стр. 755.
3. Методы элементарной органической химии. Хлоралифатические соединения, под. общ. ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, Изд. «Наука», М., 1973.
4. R. Magic, Tetrah., 36, 19:1 (1980).
5. Н. М. Мораян, Докт. дисс., Ереван, 1982.
6. E. B. Bates, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1954, 1854.
7. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, № 2—3, 135, 150.
8. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 3, 311.

Армянский химический журнал, т. 38, № 2, стр. 117—124 (1985 г.)

УДК 547.36+547.371

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛЛИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ Z-5-АЦЕТОКСИ-3- МЕТИЛ-1-ХЛОР-2-ПЕНТЕНА В УСЛОВИЯХ S_N2 ТИПА РЕАКЦИЙ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, С. М. КОСЯН, М. Г. САФАРОВ
и У. Г. ИБАТУЛЛИН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 XII 1983

Расщепление 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП) хлористым ацетилом приводит к Z-5-ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентену (Z-I). Последний с рядом нуклеофилов (вторичные амины, нитрилы, тиомочевина, фенол) образует продукты нормального (S_N2) замещения в виде Z,E-изомеров, а с роданидом натрия в ДМФА—изотиоцианат по S_N2' схеме. Полученные экспериментальные данные объяснены тем, что делокализация частичного заряда аллильной ионной пары и связанное с ней изменение геометрической конфигурации двойной связи происходят не на стадии образования контактной ионной пары I_k , а по мере перехода последней в сольватно-разделенную ионную пару I_{sp} .

Библ. ссылок 10.