

հալոգենիդների և ամինների փոխազդեցության համար հատուկ է բարձր ակտիվ- և ստերեոսեlexիվությունը:

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. Jonnt, Chem. Rev., 56, 753 (1956).
2. Химия алкенов, под. ред. С. Л. Патая, Изд. «Химия», 1969, стр. 755.
3. Методы элементоорганической 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. Морзян, 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-1). 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.

Ранее было показано, что расщепление МДГП хлористым ацетилом приводит к образованию 5-ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентена (I), имеющего *цис*-конфигурацию [1]. При детальном исследовании этой реакции с ацетил- и бутилхлоридами мы обнаружили, что в незначительном количестве образуется также другое соединение (ГЖХ). Предполагалось, что оно является либо Е-5-ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентеном (Е-I), либо 1-ацетокси-3-метил-5-хлор-2-пентеном (I'), изомерным хлориду I, получающимся расщеплением МДГП хлорангидридом по 1,6-связи гетероцикла. Последнее вещество могло образоваться также благодаря внутримолекулярному обмену функциональных групп, находящихся в благоприятном для взаимодействия *цис*-положении; такое замещение, известное для некоторых 2-ацетокси-1-галогеналканов, обычно протекает под влиянием кислотных агентов [2, 3], т. е. в условиях, аналогичных проведению реакции МДГП с хлорангидридами кислот. Относительно низкий выход (всего 60%) МДГП, достигаемый при реакции исходного хлорида с основанием [1], мог бы говорить о наличии Z,E-изомеров.

С целью выяснения строения этого продукта нами осуществлен синтез Е-I расщеплением аддукта изопрена и аллилхлорметилового эфира хлористым ацетилом. По ПМР (60 МГц) и ГЖХ хлорацетат Z-I [1] не удалось четко отличить от получаемого из изопрена изомерного ему *транс*-хлорацетата. Поэтому мы искали различия в их химическом поведении.

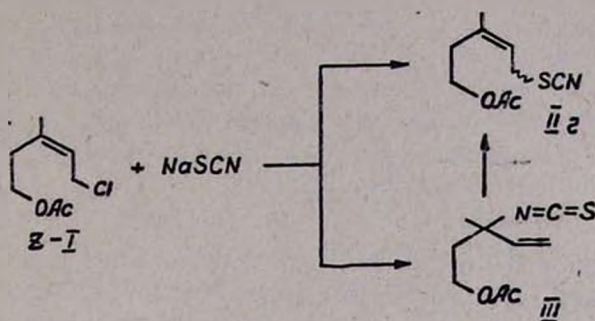
В ходе исследований нам удалось показать, что выход МДГП из Z-I можно повысить до 80%, если проводить взаимодействие этого хлорида с гликолятом натрия при 100—110°; из Е-изомера же ни в этих, ни в других условиях МДГП не получается.

Эти факты говорят о том, что по крайней мере в 80% продукта расщепления МДГП хлористым ацетилом [1] функциональные группы находятся в *цис*-положении при условии, что замыкание цикла нам удалось осуществить с количественным выходом.

Поскольку к образованию МДГП мог привести как Z-I, так и изомерный ему Z-I', нами исследован ряд превращений этого хлорида [1]. Подтверждающие строение Z-I данные нами получены при его взаимодействии с нуклеофилами—аминами, фенолом, цианидом натрия, роданидом натрия и тиомочевинной, приводящими к соответствующим аминам IIa, фениловому эфиру IIб, нитрилу IIв, роданиду IIг и тиурониевой соли (или тиола) IIд с выходами, достигающими 60—96%. Анализ ПМР спектров этих соединений показывает, что хлорметильная группа в I примыкает к двойной связи: при неизменной величине интегралов и мультиплетности пиков протонов изменение химсдвигов происходит у той метиленовой группы, которая проявляется в виде дублета ($=\text{CHCH}_2\text{Cl}$).

Интересно отметить, что при взаимодействии Z-I с NaSCN наряду с нормальным продуктом замещения IIг образуется также 5-ацетокси-3-изотиоцианато-3-метил-1-пентен (III) (соотношение 1:1 по интегралу метильных протонов при С-3). При этом было замечено, что при нагревании этой смеси в толуоле (110°, 2—3 ч) происходит изомеризация

изотиоцианата в тиоцианат ($\text{III} \rightarrow \text{IIg}$), указывающая на то, что IIg не является предшественником III , как следовало ожидать, исходя из данных [4] по легкой изомеризации других аллильных тиоцианатов в изотиоцианаты.



Таким образом, было подтверждено, что при расщеплении МДГП хлористым ацетилем [1] получается Z-I, а не изомерный ему Z-I'. Надо полагать, что приведенные доводы приложимы и к другим примерам расщепления дигидропиранов галогенангидридами кислот [5, 6]. Косвенно об этом говорят и данные по депидрохлорированию четвертичных аммониевых солей на основе Z-I, приводящему к 2-гидроксиэтил-1,3-бутадиену без примеси изомерного 1,3-диена [7].

Другим вероятным объяснением факта образования двух соединений могла быть *цис-транс*-изомеризация, происходящая при хроматографировании или в ходе нуклеофильного замещения. Действительно, анализ ПМР спектров продуктов замещения II показывает, что в них в отличие от I протоны метильной группы проявляются в виде двух уширенных синглетов, указывающих на образование смеси Z,E-изомеров. Причем интересно отметить, что при реакции Z-I с тиомочевинной в этиловом спирте и ДМФА образуется почти одинаковое соотношение тиоспиртов с преобладанием (4:6) изомера с сильнополярной метильной группой. Сравнивая данные по химсдвигам метильных протонов *цис*- и *транс*-1-бром-2-бутенов, этому изомеру мы приписали E-II строение. Таким образом, стало очевидным, что независимо от ионизирующей силы растворителя при замещении аллильного атома хлора происходит изменение геометрической конфигурации двойной связи.

В случае реакции с аминами (двойной избыток амина, эфир) наблюдается преимущественное сохранение конфигурации двойной связи. Так, из Z-I в основном получается Z-IIa (Z:E=6:4), который после гидролиза и алкилирования был переведен в аминокэфир IIe. Этот же аминокэфир, но с иным соотношением изомеров (4:6) был получен из аддукта хлорметилэтилового эфира и изопрена [8].

Этот факт примечателен еще в том отношении, что ранее в ряду γ,γ -замещенных аллильных галогенидов продукты аномального замещения наблюдались лишь в условиях S_N1 типа реакций (например, при гидролизе), когда возможно промежуточное генерирование мезомерного аллильного карбкатиона [10].

Нами установлено (встречный синтез, ГЖХ), что сопутствующее Z-I вещество не является, как мы предполагали, ни E-I, ни Z-I', а представляет собой 4-метил-4-хлортетрагидропиран (IV). Этот продукт образуется в результате присоединения имеющегося в реакционной среде хлористого водорода к МДГП. Он при взаимодействии с основанием, так же, как и Z-I, приводит к образованию исходного МДГП; количество его, судя по относительной полярности IV и I на различных колонках, в исходном хлориде не превышает 1—3%.

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборах «Хром-4» и ЛХМ-80-1 с катарометрами на набивных колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 5% апиезона М, 15% апиезона Л, 15% ПЭГА на хроматоне NAW и 5% ПЭГ 20000 на инертоне. Температура разделения 100–180°, скорость газаносителя (гелий) 50–60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры — на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

Z-5-Ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентен (*Z*-I) получен по [1], т. кип. 76–78°/3 мм, n_D^{20} 1,4685. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,76 у. с. (3H) ($=C\text{CH}_3$), 1,93 с (3H) ($COCH_3$), 2,38 т (2H) ($=C\text{CH}_2$) ($J_{CH_2CH_3} = 7,3$ Гц), 4,08 м (4H) ($=CHCH_2$ и CH_2OAc) ($J_{OCH_2CH_3} = 7,3$ Гц), 5,5 т (1H) ($-CH$) ($J_{-CHCH_2} = 8$ Гц)

E-5-Ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентен (*E*-I). В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 6,7 г (0,09 моля) хлористого ацетила, 0,5 мл хлорного олова, 15 мл эфира и в течение 20 мин прикапывают 13,5 г (0,09 моля) 5-аллилокси-3-метил-1-хлор-2-пентена, поддерживая охлаждением температуру в пределах 4÷6°. Продолжают перемешивание при той же температуре ещё 2 ч. Приливают 1 мл триэтиламина, отфильтровывают и перегонкой получают 5,5 г (35%) вещества с т. кип. 76–78°/3 мм, n_D^{20} 1,4725. Найдено %: С 55,0; Н 7,60; Cl 21,09. $C_8H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: С 54,39; Н 7,36; Cl 20,11. В ИК спектре имеются поглощения при 1667 ($C=C$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,77 у. с. (3H) ($=C\text{CH}_3$), 1,95 с (3H) ($COCH_3$), 2,39 т (2H) ($=C\text{CH}_2$) ($J_{CH_2CH_3} = 6,6$ Гц), 4,09 м (4H) (CH_2OAc и CH_2Cl), 5,4 т (1H) ($=CH$).

Z-1-Диэтиламино-3-метил-5-этокси-2-пентен (IIe). Смесь 6 г (0,037 моля) 1-диэтиламино-3-метил-2-пентен-5-ола (I), 1 г натрия и 4,36 г (0,04 моля) бромистого этила перемешивают при комнатной температуре 70 ч, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния, перегонкой выделяют 1,5 г (20%) продукта. Т. кип. 77–78°/4 мм,

n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 0,8577. Найдено %: С 72,32; Н 12,65; N 7,44. $C_{12}H_{25}NO$. Вычислено %: С 72,36; Н 12,56; N 7,04. В ИК спектре имеются поглощения при 1125 (СОС), 1668 $см^{-1}$ (С=С). По ГЖХ (АПМ 5% на хроматоне) соотношение Z:E=6:4. Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,98 т (6Н) (CH_3CH_2) ($J_{CH_3CH_2} = 7,3$ Гц), 1,12 т (3Н) (OCH_2CH_3) ($J_{CH_2CH_3} = 7,3$ Гц), 1,63 и 1,72 у. с. (3Н) ($=CCH_3$ Z, E), 2,38 м (6Н) ($=CCH_2$ и CH_2CH_3), 2,98 д (2Н) ($=CHCH_2$) ($J_{CH_2CH_3} = 6,6$ Гц), 3,4 м (4Н) (CH_2OCH_2), 5,24 т (1Н) ($=CH$).

Е-1-Диэтиламино-3-метил-5-этокси-2-пентен (IIe). В колбу помещают 10 г (0,062 моля) 3-метил-5-этокси-1-хлор-2-пентена [8] и 7,3 г (0,1 моля) диэтиламина. На следующий день реакционную смесь подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, водный слой высаливают поташом, экстрагируют эфиром и высушивают поташом. Перегонкой выделяют 6,9 г (56%) вещества. Т. кип. 67,5°/4 мм, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 0,847. Найдено %: С 72,06; Н 12,39; N 7,36. $C_{12}H_{25}NO$. Вычислено %: С 72,36; Н 12,56; N 7,04. В ИК спектре имеются поглощения при 1125 (СОС), 1670 $см^{-1}$ (С=С). По ГЖХ соотношение Z:E=4:6. Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,94 т (6Н) (NCH_2CH_3) ($J_{CH_2CH_3} = 7,5$ Гц), 1,11 т (3Н) (OCH_2CH_3) ($J_{CH_2CH_3} = 7,5$ Гц), 1,62 и 1,71 у. с. (3Н) ($=CCH_3$ Z, E), 2,34 м (6Н) ($=CCH_2$ и CH_2CH_3), 2,95 д (2Н) ($=CHCH_2$) ($J_{CH_2CH_3} = 6,4$ Гц), 3,39 м (4Н) (CH_2OCH_2), 5,25 т (1Н) ($=CH$).

5-Ацетокси-3-метил-1-пентаметиленамино-2-пентен (IIa). Получен аналогично [1]. Т. кип. 122°/4 мм, n_D^{20} 1,4765. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,41 у. с. (6Н) (метилен. протоны в цикле), 1,62 и 1,72 у. с. (3Н) ($=CCH_3$ Z, E), 1,92 с (3Н) ($COCH_3$), 2,3 м (6Н) ($=CCH_2$ и NCH_2), 2,81 д (2Н) ($=CHCH_2$) ($J_{CH_2CH_3} = 7,3$ Гц), 4,02 и 4,08 т (2Н) (CH_2OAc) ($J_{OCH_2CH_3} = 6,9$ Гц), 5,32 т (1Н) ($=CH$).

5-Гидрокси-3-метил-1-фенокси-2-пентен (IIб). Получен в условиях, приведенных в [1]. Т. кип. 155—156°/4 мм, n_D^{20} 1,5391. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,67 и 1,72 у. с. (3Н) ($=CCH_3$ Z, E), 2,28 к (наложение двух триплетов—Z- и E-форм (2Н) ($=CCH_2$), 2,95 с (1Н) (ОН), 3,08 с (2Н) (CH_2O) ($J_{OCH_2CH_3} = 6$ Гц), 4,4 д (2Н) ($=CHCH_2O$) ($J_{OCH_2CH_3} = 6,6$ Гц), 5,48 т (1Н) ($=CH$), 6,92 м (5Н) (C_6H_5).

5-Ацетокси-3-метил-1-фенокси-2-пентен (IIб). Получен по [1]. Т. кип. 162—164°/6 мм, n_D^{20} 1,5217. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,67 и 1,74 у. с. (3Н) ($=CHCH_3$ Z, E), 2,32 к (2Н) ($=CCH_2$), 4,06 т (2Н) (CH_2OAc) ($J_{OCH_2CH_3} = 6,6$ Гц), 4,41 д (2Н) ($=CHCH_2$) ($J_{OCH_2CH_3} = 6$ Гц), 5,43 т (1Н) ($=CH$), 7,00 м (5Н) (C_6H_5).

5-Ацетокси-3-метил-1-циано-2-пентен (IIв). К смеси 7,3 г (0,15 моля) цианистого натрия и 20 мл ДМФА при комнатной температуре добавляют 12,6 г (0,07 моля) Z-I. При этой температуре продолжают перемешивание в течение 16 ч, затем добавляют воду, экстрагируют эфиром, высушивают поташом. Эфир удаляют и вакуумной перегонкой выделяют 7 г (60%) продукта. Т. кип. 110—110,5°/4 мм, n_D^{20} 1,4585, d_4^{20}

1,018. Найдено %: С 64,57; Н 7,98; N 8,07. $C_9H_{13}NO_2$. Вычислено %: С 64,57; Н 7,78; N 8,37. В ИК спектре имеются поглощения при 840, 1650, 3030 (C=C), 1250 (COC), 1750 (C=O), 2260 см^{-1} (C=N). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,7 и 1,78 у. с (3H) ($=CHCH_3$, Z, E), 1,96 с (3H) ($COCH_3$), 2,33 т (2H) ($=CCH_2$) ($J_{CH_2OCH_3} = 6,8\text{ Гц}$), 3,05 д (2H) ($=CHCH_2$) ($J_{CH_2CH} = 6,8\text{ Гц}$), 4,03 т (2H) (CH_2OAc) ($J_{OCH_2CH_3} = 6,3\text{ Гц}$), 5,3 т (1H) ($=CH$).

5-Ацетокси-3-метил-1-родано-2-пентен (IIг) и 5-ацетокси-3-метил-3-изотиоцианато-1-пентен (III). В колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, помещают 9 г (0,05 моля) Z-1, 8 г (0,01 моля) роданистого натрия и 8 мл ДМФА. Температуру поднимают до 50° и продолжают перемешивание в течение 20 ч. Реакционную смесь промывают водой, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния, после отгонки эфира вакуумной перегонкой выделяют 12 г (96%) продукта. Т. кип. $126-127^\circ/4\text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5076$, $d_4^{20} 1,071$. Найдено %: С 54,01; Н 6,71; N 7,35. $C_9H_{13}NSO_2$. Вычислено %: С 54,27; Н 6,53; N 7,04. В ИК спектре имеются поглощения при 1250 (COC), 1680 (C=C), 1730 (C=O), 2045 (N=C=S) , $2140\text{ (SC}\equiv\text{N)}$, 3090 см^{-1} (C=CH₂). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,78 и 1,84 у. с (3H) ($=CHCH_3$, Z, E), 1,98 с (3H) ($COCH_3$), 2,33 нераз. м (2H) ($=CCH_2$ и $=CHCCH_2$), 3,6 д (2H) ($=CHCH_2$) ($J_{CH_2CH} = 8,7\text{ Гц}$), 4,09 т (2H) (CH_2OAc) ($J_{OCH_2CH_3} = 6,6\text{ Гц}$), 1,5 с (3H) (CCH_3), 5,5 м (4H) ($=CH$ и $CCH=CH_2$).

При нагревании смеси в толуоле при 110° 3 ч соотношение III и IIг (в исходном 1:1) становится 3:7.

5-Ацетокси-3-метил-1-тио-2-пентен (IIд). Смесь 9 г (0,05 моля) Z-I и 4,5 г (0,06 моля) тиомочевины в 15 мл этанола в течение 6 ч при перемешивании нагревают при 50° . Экстрагируют эфиром, к соли добавляют 8 мл 50% раствора NaOH и нагревают на водяной бане 6 ч. Затем экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира вакуумной перегонкой получают 3,5 г (40%) продукта. Т. кип. $117-119^\circ/15\text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4964$, $d_4^{20} 1,055$. Найдено %: С 55,21; Н 8,11; S 19,00. $C_8H_{14}SO_2$. Вычислено %: С 55,17; Н 8,04; S 18,39. В ИК спектре имеются поглощения при 1250 (COC), 1650 (C=C), 1730 (C=O), 3500 см^{-1} (SH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,69 и 1,75 у. с, (3H) ($=CCH_3$), 1,97 с (3H) ($COCH_3$), 2,33 к (2H) ($=CCH_2$), 3,12 т (2H) (CH_2SH), 3,62 т (1H) (SH) ($J_{SHCH_2} = 6,9\text{ Гц}$), 4,12 т (2H) (CH_2OAc) ($J_{OCH_2CH_3} = 6,2\text{ Гц}$), 5,48 т (1H) ($=CH$).

S_N2 ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ $Z-5$ -ԱՑԵՏՕՔՍԻ-3-ՄԵԹԻԼ-1-ՔԼՈՐ-2-ՊԵՆՏԵՆՈՒՄ ԱԼԻԼԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇ ԱՌԱՋՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ, Ս. Մ. ՔՈՍՅԱՆ, Մ. Գ. ՍԱՖԱՐՈՎ և ՈՒ. Գ. ԻԲԱՏՈՒԼԻՆ

4 -ՄԵԹԻԼ- $5,6$ -դիհիդրոպիրանի ճեղքումը ացետիլ քլորիդով բերում է $Z-5$ -ացետօքսի- 3 -մեթիլ- 1 -քլոր- 2 -պենտենի, վերջինս մի շարք նուկլեոֆիլների հետ (երկրորդայի ամիններ, նիտրիլներ, թիոմիդանյութ, ֆենոլ) առաջացնում է S_N2 տեղակալման արգասիքներ Z,E -իզոմերների ձևով, իսկ նատրիումի ռոդանիդի հետ դիմեթիլֆորմամիդում տեղի ունի նաև S_N2' տեղակալում: Մտացված փորձնական տվյալները կարելի է բացատրել նրանով, որ ալիլային իոնական զույգի մասնակի լիցքի դելոկալիզացիան և նրա հետ կապված կրկր-նակի կապի երկրաչափական կոնֆիգուրացիայի փոփոխությունը տեղի է ունե-նում ոչ թե կոնտակտային իոնական զույգի առաջացման, այլ վերջինս սու-վատ-բաժանված իոնական զույգի անցնելու փուլում:

**CERTAIN REACTIVITY FEATURES OF THE ALLYLIC SYSTEM
IN $Z-5$ -ACETOXY- 3 -METHYL- 1 -CHLORO- 2 -PENTENES
UNDER CONDITIONS OF S_N2 TYPE REACTIONS**

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN, S. M. KOSSIAN,
M. G. SAFAROV and U. G. IBATULIN

The splitting of 4-methyl- $5,6$ -dihydro- $2H$ -pyran by acetyl chloride yields $Z-5$ -acetoxy- 3 -methyl- 1 -chloro- 2 -pentene. The latter forms normal S_N2 substitution products with a number of nucleophiles, such as secondary amines, nitriles, thiourea, phenol, etc. as a mixture of Z,E -isomers, while with sodium rhodanide in dimethyl formamide it produces isothiocyanate by an S_N2' scheme. The experimental data obtained may be explained by the fact that the delocalization of the partial charge of the allylic ion pair and the alteration in the geometrical configuration of the double bond related to it take place in the stage of the transfer of the solvate-separated ion pair and not in that of contact ion pair formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезальян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
2. G. Potts, R. A. Davis, Chem. Commun., 1973, 269; [C. A., 79, 4961 (1973)].
3. Г. П. Брусова, Е. Д. Гопиус, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, ДАН СССР, 253, 349 (1980).
4. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions. Ed-M. Schwarc, vol. 2, 1974, p. 248; И. П. Белецкая, Усп. хим., 1975, 44, 2205.
5. S. Olsen, C. Rutland, Ber., 86, 361 (1953).
6. V. Harault, O. Riobe, C. r., 2246 (1965); [C. A., 62, (1965)].
7. А. А. Геворкян, С. М. Косян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 35, 726 (1982).
8. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956).
9. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд., «Мир», М., гл. 7, 1973 г.
10. Химия алкенов, под ред. С. Патая, Изд. «Химия», Л., 1969, 409.