

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.39+547.512+812

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СКЛV. РЕАКЦИЯ ЭФИРОВ 6-ЗАМЕЩЕННЫХ-2,2,6-ТРИХЛОР-4,5-ДИЕНОВЫХ КИСЛОТ С АЛЮМОГИДРИДОМ ЛИТИЯ

Г. Б. ОГАНЯН, А. Н. СТЕПАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

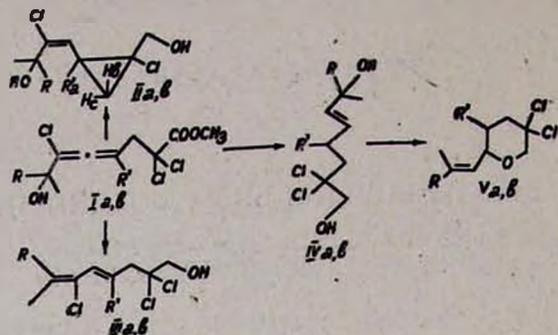
Поступило 2 VII 1987

Разработаны методы синтеза алкендиолов, алкадиенолов, производных вишилтетрагидропирана и алкадиенциклопропилкарбинола на основе реакции восстановления эфиров 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот алюмогидридом лития. Исследована региохимия реакции.

Библ. ссылок 7.

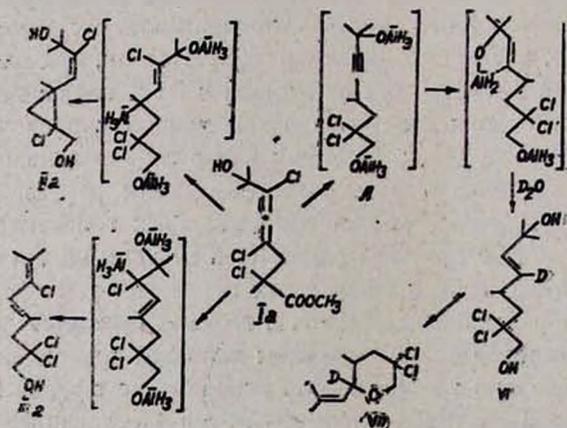
Известно, что введение в скелет алленовых углеводородов электроакцепторных атомов или групп сильно повышает их чувствительность по отношению к алюмогидриду лития (АГЛ). Так, при взаимодействии 2,3-бутадиеновой кислоты или ее эфиров с АГЛ первоначально восстанавливается алленовая система, а затем только карбоксильная (карб-алкоксильная группа [1], в то время как в случае алленовых карбинолов в основном образуются сопряженные диены [2]. Интересные данные получены при восстановлении алленовых галогенидов. Найдено, что в зависимости от природы галогена и от условий проведения реакции могут протекать два независимых процесса—замещение или присоединение с образованием алкинов и алкенов соответственно, при этом в случае хлоралленов преобладающим является присоединение [3]. Недавно было показано также, что восстановление эфиров 2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой и 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5-гексадиеновой кислот АГЛ сопровождается циклизацией, приводя к исключительному образованию винилциклопропилкарбинолов [4].

С целью определения области приложения последней реакции, а также выявления влияния различных заместителей на региохимию процесса, в настоящей работе в реакцию с АГЛ вовлечен ряд эфиров замещенных 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот, в частности метиловые эфиры 2,2,6-трихлор-4,7-диметил-7-гидрокси-4,5-октадиеновой (Ia), 2,2,6-трихлор-4,7-диметил-7-гидрокси-4,5-нонадиеновой (Iб) и 2,2,6-трихлор-7-метил-7-гидрокси-4,5-октадиеновой (Iв) кислот. Оказалось, что восстановление соединений Ia-в АГЛ в кипящем эфире приводит к смеси продуктов II, III, IV с преобладанием алкеновых диолов IV.



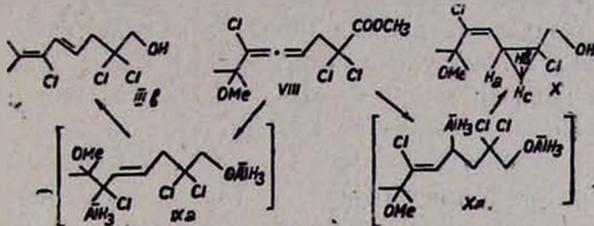
а) $R=R'=CH_3$; б) $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$; в) $R=CH_3$, $R'=H$

Последние при стоянии, а также в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты превращаются в винилтетрагидропираны V. Из реакционной смеси после гидрирования колоночным хроматографированием выделены и идентифицированы индивидуальные II, III и IV. При обработке дейтерированной водой смеси, полученной из Ia и АГЛ, наряду с IIa и IIIa выделены также дейтерированные продукты VI и VII.

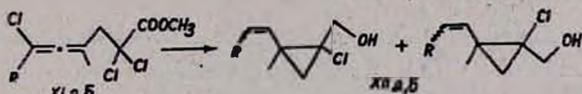


Образование последних свидетельствует о том, что из двух возможных реакционных центров (sp^2 - или sp -гибридизированные углеродные атомы) нуклеофильной атаке подвергается sp^2 -гибридизированный углерод алленового блока с образованием ацетиленового интермедиата А [3], который после дальнейшего восстановления по аналогии с пропаргильными карбинолами [5] превращается в алкендиол VI. Минорные компоненты II и III в смеси являются результатом гидридной атаки по центральному углероду аллена. Такому направлению реакции вероятно способствует наличие в молекуле субстрата гидроксильной группы, т. е. образующийся первоначально алколюлят, по-видимому, направляет атаку гидрид иона на sp^2 -гибридизированный углерод. Сказанное подтверждается тем, что при замене гидроксильной группы в Ib на алкоксильную (соединение VIII), исключающую возможность образования алколюлятов при восстановлении, гидридная атака направляется на sp -

гибридизированный углеродный атом, вследствие чего основными продуктами реакции становятся диеновый карбинол IIIв и замещенный циклопропан X, в соотношения 4:1 (по ПМР).

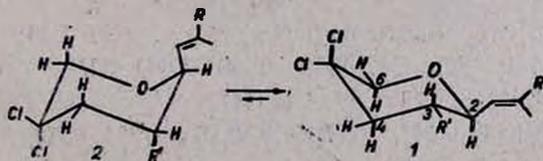


Интересно было проследить также за поведением эфиров трихлорсодержащих 4,5-диеновых кислот с ненасыщенными заместителями в положении 6 в реакции с АГЛ. Выяснилось, что восстановление метиловых эфиров 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой (XIа) и 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5,8-нонатриеновой кислот (XIб) протекает аналогично [4] с образованием циклопропилкарбинолов с сопряженными (XIIа) или изолированными (XIIб) двойными связями в боковой цепи. По данным ПМРС XIIа и XIIб получаются в виде *цис*- и *транс*-изомеров (имеется в виду относительное расположение алкенильной и гидроксиметильной групп) в соотношении 3:2.



а) $R = CH_2 = CH$; б) $R = CH_2 = CHCH_3$

Следует отметить, что все полученные соединения выделены методом колоночной хроматографии и идентифицированы с помощью ИК и ПМР спектроскопии. Детальным анализом ПМР спектров доказана также конформация винилтетрагидропиранов Va-в. В спектрах последних имеются два набора сигналов в соотношении 3,5:1, свидетельствующих о наличии двух пространственных структур. Для отнесения каждого набора сигналов к определенным конформационным формам использована стереоспецифичность вицинальных $^3J_{HH'}$ и дальних $^4J_{HH'}$ констант спин-спинового взаимодействия. В соединениях Va-в протоны C^6H_2 резонируют в виде АВ в области слабых полей ($\delta \sim 3,5-4,0$ м. д.); причем низкочастотный дублет испытывает последующее расщепление с дальней константой через четыре связи с $^4J_{HH'} = 3$ Гц. Известно, что дальней спин-спиновое взаимодействие типа $^4J_{HH'}$ реализуется с такой константой для плоского зигзагообразного фрагмента $\backslash / \backslash /$ в виде кресла [6], а дублет с дополнительным расщеплением приписывается экваториальным протонам H_e [7]. В конформации кресла заместители могут занимать как экваториальное положение (1), так и аксиальное (2).



Стереоспецифичность вициального спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ позволяет определить пространственное расположение заместителей в цикле. Величины констант при 8—10 Гц соответствуют 1,2-диаксиальному взаимодействию, а для констант J_{ee} типичны значения 2,2—4,0 Гц. На основе приведенных данных можно заключить, что винилпираны Va-в в основном существуют в виде формы I с экваториальными заместителями в положениях C² и C³ ($J_{HH} = 8,0$ Гц). Имеющийся в спектре другой набор сигналов, вероятно, соответствует форме 2 с аксиальными положениями заместителей при C² и C³. Вициальная константа $^3J_{HH} = 4,2$ Гц, что соответствует J_{ee} . Точное определение пространственного расположения заместителя при C³ затруднено из-за наложения полос, вследствие чего спектр сильно усложнен и определить константу J_{HH} не удалось.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в CCl₄ и (CD₃)₂C=O на приборах «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц и «Bruker WP-200». ИК спектры записаны на спектрометрах UR-20 и «Specord». ГЖХ анализ проведен на хроматографе ЛХМ-80, на колонке 2000×3 мм, заполненной 5% SE-30 на носителе «Chromaton N-AW-DMCS» (0,160—0,200 мм).

1-Гидроксиметил-1-хлор-2-метил-2-(2'-хлор-3'-гидрокси-3'-метил-1'-бутенил)циклопропан (IIa), 2,2,6-трихлор-4,7-диметил-4,6-октадиен-1-ол (IIIa) и 2,2-дихлор-4,7-диметил-5-октен-1,7-диол (IVa). К раствору 0,74 г (0,02 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира при 30° прибавляют по каплям 3,05 г (0,01 моля) соединения Ia в 10 мл эфира. Перемешивают 3 ч при кипении реакционной смеси, затем охлаждают до -10° и последовательно прибавляют 0,74 мл H₂O, 0,74 мл 15% раствора NaOH и 2,2 мл H₂O. Фильтруют и после удаления эфира получают 2,4 г сырой смеси IIa, IIIa и IVa, которую разделяют с помощью колоночной хроматографии (Silicagel L 40/100, эфир-гексан 1:4). Из 1,2 г сырой смеси выделяют:

- а) 0,06 г (5%) IIa, т. пл. 65°. Найдено %: С 49,82; Н 6,25; Cl 29,01. C₁₀H₁₈O₂Cl₂. Вычислено %: С 50,20; Н 6,69; Cl 29,71. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1625 (C=C), 3300—3550 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,60 с (1H, HC=), 4,05 д и 3,35 д (2H, CH₂OH, J=12,5 Гц), 3,05 с (2H, 2OH), 1,05 д и 0,90 д (2H, CH₃, J=6,5 Гц), 1,30 с [6H, C(CH₃)₂], 1,45 с (3H, CH₃).
- б) 0,19 г (14%) IIIa, n_D^{20} 1,5145. Найдено %: С 46,80; Н 5,42; Cl 41,66. C₁₀H₁₅Cl₃O. Вычислено %: С 46,60; Н 5,80; Cl 41,36. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C), 3300—3500 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,90 м (1H, HC=), 3,85 с (2H, CH₂OH), 2,90 с (2H, CH₂), 1,85 д и 1,80 д (6H, (CH₃)₂C=, J=1,5 Гц), 1,7 с (3H, =CCH₃).
- в) 0,65 г (54%) IVa, n_D^{20} 1,4880. Найдено %: С 50,08; Н 7,75; Cl 29,91. C₁₀H₁₈O₂Cl₂. Вычислено %: С 49,79; Н 7,46; Cl 29,46. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1665 (C=C), 3300—3580 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,5 м (2H, CH=CH), 3,95 с (2H, CH₂OH), 3,85 с (2H, OH), 2,5—1,95 м (3H, CH₃, CH), 1,15 с [6H, (CH₃)₂C], 0,95 д (3H, CH₃, J=7,5 Гц).

2-(2'-Метил-1'-пропенил)-3-метил-5,5-дихлортетрагидропиран (Va).

Раствор 0,6 г (0,0025 моля) диола IVa в 10 мл CCl_4 перемешивают в присутствии 0,01 мл трифторуксусной кислоты. Обрабатывают водой (3×5 мл) и после удаления эфира с помощью колоночного хроматографирования выделяют 0,5 г (90%) Va, n_D^{20} 1,4900. Найдено %: С 52,95; Н 7,52; Cl 31,61. $C_{10}H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: С 53,36; Н 7,17; Cl 31,18. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=C). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,15 д (1H, CH=, $J_1=8,4$, $J_2=1,5$ Гц), 4,05 д. д. (1H, C⁶He, $J_1=12$, $J_2=2,9$ Гц), 3,65 д (1H, C⁶Ha, $J=12$ Гц), 3,60 т (1H, C²Ha, $J_1=J_2=8,4$ Гц), 2,62—1,91 м (3H, C³H, C⁴H₂), 1,76 д (3H, CH₃C=, $J=1,5$ Гц), 1,67 д (3H, CH₃C=, $J=1,5$ Гц), 0,80 д (3H, CH₃C. $J=6$ Гц).

2-2-Дихлор-4,7-диметил-5-дейтерий-5-октен-1,7-диол (VI). При обработке реакционной смеси из Ia и АГЛ дейтерированной водой получают VI. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,6 с (1H, CH=CD), 4,15 с уш (2H, 2OH), 3,95 с (2H, CH₂OH), 2,50—1,80 м (3H, CH₂, CH), 1,2 с [6H, (CH₃)₂C], 0,55 д (3H, CH₃, $J=6$ Гц).

2-(2'-Метил-1'-пропенил)-2-дейтерий-3-метил-5,5-дихлортетрагидропиран (VII). Получают из VI в присутствии трифторуксусной кислоты. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,05 с. уш (1H, CH=), 4,05 д. д. (1H, C⁶He, $J_1=12$, $J_2=2,9$ Гц), 3,65 д (1H, C⁶Ha, $J=12$ Гц), 2,64—1,90 м (3H, C³H, C⁴H₂), 1,76 д (3H, CH₃C=, $J=1,5$ Гц), 1,67 д (3H, CH₃C=, $J=1,5$ Гц), 0,80 д (3H, CH₃C, $J=6$ Гц).

1-Гидроксиметил-1-хлор-2-метил-2-(2'-хлор-3'-гидрокси-3'-метил-1'-пентенил)циклопропан (IIb), 2,2,β-трихлор-4,7-диметил-4,6-нонадиен-1-ол (IIIb), 2,2-дихлор-4,7-диметил-5-нонен-1,7-диол (IVb). Аналогично предыдущему из 1,6 г (0,05 моля) соединения Ib и 0,37 г (0,01 моля) АГЛ после колоночного хроматографирования получают:

а) 0,06 г (4%) IIb, т. пл. 67°. Найдено %: С 52,21; Н 7,38; Cl 28,25. $C_{11}H_{18}Cl_2O_2$. Вычислено %: С 52,17; Н 7,11; Cl 28,06. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C), 3300—3350 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,60 с (1H, HC=), 4,1 д и 3,50 д (2H, CH₂OH, $J=13,5$ Гц), 3,85 с (2H, 2OH), 1,80 кв (2H, CH₂CH₂, $J=7,5$ Гц), 1,45 с (3H, CH₃ у цикла), 1,30 с (3H, CH₃), 1,05—1,65 м (5H, CH₃CH₂, CH₂).

б) 0,17 г (13%) IIIb, n_D^{20} 1,5195. Найдено %: С 48,97; Н 6,21; Cl 39,41. $C_{11}H_{17}OCl_3$. Вычислено %: С 48,62; Н 6,26; Cl 39,23. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (C=C), 3300—3350 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,00 м (1H, HC=, $J=1,2$ Гц), 3,95 с (2H, =CCH₂), 3,95 с (1H, OH), 3,1 с (1H, CH₂OH) 2,3 кв (2H, CH₂CH₃ $J=7,3$ Гц), 1,95 д (3H, CH₃C=, $J=1,2$ Гц), 1,75 с (3H, CH₃C=), 1,10 т (3H, CH₃CH₂, $J=7,3$ Гц).

в) 0,6 г (47%) IVb, n_D^{20} 1,4885. Найдено %: С 51,52; Н 7,93; Cl 28,02. $C_{11}H_{20}O_2Cl_2$. Вычислено %: С 51,76; Н 7,84; Cl 27,84. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=C), 3300—3500 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,60 м (2H, CH=CH), 3,95 с (2H, CH₂OH), 3,50 с. уш. (2H, 2OH), 2,75—2,00 м (3H, CH₂, CH), 1,5 кв (2H, CH₂CH₃, $J=7,3$ Гц), 1,30 с (3H, CH₃), 1,10 д (3H, CH₃CH, $J=7,5$ Гц), 0,9 т (3H, CH₃CH₂, $J=7,3$ Гц).

2-(2'-Метил-1'-бутенил)-3-метил-5,5-дихлортетрагидропиран (Vb). Из 0,3 г (0,012 моля) IVb в присутствии 0,01 мл трифторуксусной кислоты получают 0,25 г (90%) Vb. n_D^{20} 1,4910. Найдено %: С 55,82; Н 7,61;

Cl 29,79. $C_{11}H_{13}Cl_2O$. Вычислено %: C 55,69; H 7,59; Cl 29,94. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (C=C). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,10 д (1H, HC=, $J=9,5$ Гц), 4,05 д. д. (1H, $C^{\delta}He$, $J_1=12,8$, $J_2=3$ Гц), 3,50 д (1H, $C^{\delta}Na$, $J=12,8$ Гц), 3,5 м (1H, CHO), 2,7—1,6 м (5H, $CH_2C=C$, $C^{\delta}H$, $C^{\delta}H_2$), 1,7 д (3H, $CH_3C=$, $J=1,2$ Гц), 1,2 т (3H, CH_3 , $J=7,5$ Гц), 0,80 д (3H, CH_3 , $J=6,7$ Гц).

1-Гидроксиметил-1-хлор-2-(2'-хлор-3'-гидрокси-3'-метил-1'-бутенил)-циклопропан (IIв), 2,2,6-трихлор-7-метил-4,6-октадиен-1-ол (IIIв), 2(2'-метил-1'-пропенил)-5,5-дихлортетрагидропиран (Vв). Из 2,8 г (0,01 моля) IIв и 0,74 г (0,02 моля) АГЛ после перегонки получают 1,2 г смеси, перегнавшейся при 105°/2 мм, которую разделяют с помощью колоночной хроматографии и выделяют:

а) 0,09 г (4%) IIв, т. пл. 62°. Найдено %: C 48,32; H 6,29; Cl 31,69. $C_9H_{14}O_2Cl_2$. Вычислено %: C 48,00; H 6,22; Cl 31,55. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1625 (C=C), 3300—3500 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,20 д (1H, HC=, $J=9,5$ Гц), 4,2 с. уш (2H, 2OH), 4,1 д и 3,50 д (2H, CH_2OH , $J=13,5$ Гц), 2,85 т. д. (1H, Ha, $J_1=7,5$, $J_2=9,3$ Гц), 1,45 д. д. (1H, Hc, $J_1=7,3$, $J_2=9,3$ Гц), 0,95 т (1H, Hb, $J_1=J_2=7,3$ Гц).

б) 0,3 г (12%) IIIв, n_D^{20} 1,5180. Найдено %: C 44,71; H 5,26; Cl 43,64. $C_9H_{13}OCl_3$. Вычислено %: C 44,35; H 5,34; Cl 43,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C), 3300—3500 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,05 д. т и 6,60 д (2H, $CH=CH$, $J_1=7,5$, $J_2=16,5$ Гц), 3,85 с (2H, CH_2OH), 3,10 с (1H, OH), 3,05 д (2H, $CH_2C=$, $J=7,5$ Гц), 1,95 с. уш. [6H, $(CH_3)_2C=$].

в) 0,9 г (45%) Vв, n_D^{20} 1,4940. Найдено %: C 51,98; H 6,35; Cl 34,18. $C_9H_{14}OCl_2$. Вычислено %: C 51,67; H 6,69; Cl 33,97. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (C=C). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,33 д. м (1H, HC=, $J_1=8,0$, $J_2=1,5$ Гц), 4,1 д. д. (1H, $C^{\delta}He$, $J_1=12,5$, $J_2=2,4$ Гц), 3,82 д (1H, $C^{\delta}Na$, $J=12,5$ Гц), 4,1—3,7 м (1H, $C^{\delta}H$), 2,60—1,80 м (4H, CH_2CH_2), 1,75 д и 1,70 д (6H, $(CH_3)_2C=$, $J=1,5$ Гц).

1-Гидроксиметил-1-хлор-2-(2'-хлор-3'-метокси-3'-метил-1'-бутенил)-циклопропан (X) и IIIв. Аналогично из 3,1 г (0,01 моля) соединения VIII и 0,74 г (0,02 моля) АГЛ после колоночного хроматографирования получают:

а) 0,4 г (17%) X, n_D^{20} 1,5045. Найдено %: C 50,08; H 6,49; Cl 30,12. $C_{10}H_{16}O_2Cl_2$. Вычислено %: C 50,20; H 6,69; Cl 29,71. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C), 3300—3500 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,30 д (1H, HC=, $J=10$ Гц), 3,78 д и 3,70 д (2H, CH_2OH , $J=12,4$ Гц), 3,26 с (3H, OCH_3), 2,84 т. д. (1H, Ha, $J_1=10$, $J_2=7,5$, $J_3=9,3$ Гц), 2,70 с (1H, OH), 1,45 д. д. (1H, Hc, $J_1=9,3$, $J_2=7,3$ Гц), 0,95 т (1H, Hb, $J_1=J_2=7,3$ Гц), 1,43 с (6H, $(CH_3)_2C$).

б) 1,4 г (58%) IIIв. Константы приведены выше.

Цис- и транс-1-гидроксиметил-1-хлор-2-(1',3'-бутадиенил)циклопропан (XIIa). Из 0,6 г (0,002 моля) соединения XIIa и 0,1 г АГЛ получают 0,15 г (40%) XIIa, n_D^{20} 1,4995. Найдено %: C 62,76; H 7,41; Cl 20,92. $C_9H_{13}OCl$. Вычислено %: C 62,60; H 7,53; Cl 20,47. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610, 1640 (C=C), 3300—3550 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: цис-XIIa—6,75—4,80 (5H, $CH_2=CH$, $CH=CH$), 3,85 д и 3,65 д (2H, CH_2OH , $J=14,5$ Гц), 2,80 с (1H, OH), 1,45 с (3H, CH_3), 1,25 д и 0,95 д (2H, $(CH_2, J=$

6,7 Гц); *транс*-XIIa—6,75—4,80 м (5H, CH₂=CH, CH=CH), 3,90 д и 3,70 д (2H, CH₂OH, J=14,5 Гц), 2,80 с (1H, OH), 1,35 с (3H, CH₃) 1,25 д и 0,95 д (2H, CH₂, J=6,7 Гц).

Цис- и *транс*-1-гидроксиметил-1-хлор-2-метил-2-(1,4-пентадиенил)-циклопропан (XIIб). Из 1,2 г (0,0042 моля) IXб, и 0,25 г АГЛ получают 0,4 г (55%) XIIб, n_D^{20} 1,5010. Найдено %: С 64,57; Н 7,85; Cl 19,38. C₁₀H₁₅OCl. Вычислено %: С 64,34, Н 8,04, Cl 19,03. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630 (C=C), 3090 (CH=), 3300—3550 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: *цис*-XIIб—6,10—4,70 м (5H, CH₂=CH, CH=CH), 3,75 д и 3,50 д (2H, CH₂OH, J=15 Гц), 2,85 м (2H, CH₂C=), 1,95 с (1H, OH), 1,35 с (3H, CH₃), 1,10 д и 0,85 д (2H, CH₂, J=6,75 Гц); *транс*-XIIб—6,10—4,70 м (5H, CH₂=CH, CH=CH), 3,80 д и 3,55 д (2H, CH₂OH, J=15 Гц), 2,85 м (2H, CH₂C=), 1,95 с (1H, OH), 1,10 д и 0,85 д (2H, CH₂, J=6,75 Гц), 1,05 с (3H, CH₃).

ՉԼԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXLV. 6-ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ-2,2,6-ՏՐԻԿԼՈՐ-4,5-ԴԻԵՆԱՑԻՆ ՔՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԼԻՔՒՈՒՄԻ ԱՆՑՈՒՄՈՂԻԴՐԻԴԻ ՀԵՏ

Գ. Բ. ՕՀԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Մշակված է ալկենդիոլների, ալկադիենոլների, վինիլտետրահիդրոպիրանի և ալկադիենիլցիկլոպրոպիլկարբինոլի ածանցյալների սինթեզի մեթոդը հիմնված 2,2,6-տրիքլոր-6-տեղակաված-4,5-դիենային թթուների էսթերները լիթիումի ալյումոհիդրիդով վերականգնման վրա: Ուսումնասիրված է ռեակցիայի ռեգիոքիմիան:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXLV. THE REACTIONS OF 6-SUBSTITUTED-2,2,6-TRICHLORO-4,5-DIENIC ESTERS WITH LAH

G. B. OHANIAN, A. N. STEPANIAN and Sh. H. BADANIAN

The method of synthesis of alkendiols, alkadienols and derivatives of vinyltetrahydropyran and alkadienylcyclopropylcarbinol, based on reduction reaction of 2, 2, 6-trichloro-4,5-dienic acid esters by LAH, has been elaborated. The regiochemistry of the reaction has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Eglinton G., Jones E. R. H., Mansheld G. H., Whitting M. C. — J. Chem. Soc., 1954, № 9, 3197—3200.
2. Kung K. Wang — Tetrah. Lett., 1986, vol. 27, № 10, p. 1123.
3. Jacobs T. L., Wilcox R. D. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, № 11, p. 2240.
4. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — ЖОрХ, 1984, т. 20, № 6, с. 1335.
5. Захаркин Л. Н., Винникова М. И., Гаериленко В. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1987, № 3, с. 641.
6. Rassat A., Jefford C. W. — Tetrah. Lett., 1964, № 5, p. 233.
7. Holland C. V., Horton D., Jewell J. S. — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, № 6, p. 1818.