

—2,0). 10^{-5} մոլ/լ, էքստրակցիայի տևողությունը՝ 1 րոպե)։ Ֆլուորեսցենցիայի մաքսիմումը նկատվում է 560 նմ-ի տակ։ Օրգանական էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության և թափումի կոնցենտրացիայի միջև ուղղաձգային կախվածությունը պահպանվում է 0,05—2,5 մկգ/մլ տիրույթում։

Մշակված է խալկոպիրիտային հանքում թափումի որոշման նոր էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրական եղանակ։

AN INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN THALIUM (III) BROMIDE ACIDOCOMPLEX AND SAFRANINE T

J. A. MIKAEIAN, V. J. ARTSOUNI and H. G. KHACHATRIAN

Optimum of extraction conditions of bromothallate of safranine T with iso-amylacetate; acidity of aqueous phase Ph 4.0—2.0 (in respect of sulfuric acid), safranine T concentration $(0,8-2,0) \cdot 10^{-5}$ mol/l, bromide ions concentration $2,0 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, the extraction time 1 min. Maximum of fluorescence was observed at 560 nm, the straight-line plot of fluorescence intensity of extracts against thallium concentration is observed within the concentration range of 0.05—2.5 mg of thallium in 10 ml of aqueous phase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь — ЖАХ, 1968, т. 23, № 6, с. 934.
2. Микаелян Дж. А., Арцруни В. Ж., Хачатрян А. Г. — ЖАХ, 1989, т. 44, вып. 4, с. 749.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 571—591 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.811+547.222

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, А. С. АРАКЕЛЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 III 1988

Впервые обобщены реакции α -, β - и γ -галогентетрагидропиранов. Библ. ссылок 170.

В последние несколько десятилетий появилось большое число общих и частных способов получения галогенпроизводных тетрагидропиранов на основе доступного химического сырья. Благодаря этому галогентетрагидропираны стали исключительно доступными полупродуктами органического синтеза. Они применяются для синтеза феромонов, душистых веществ, стероидов, лекарственных препаратов, природных соединений и т. д.

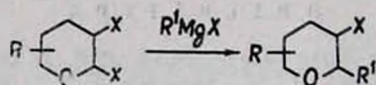
Реакции галогенпроизводных тетрагидропиранов интересны также тем, что они могут служить моделью для поиска родственных реакций в ряду других классов органических соединений. Кроме того, значение некоторых реакций галогенпроизводных тетрагидропиранов выходит за рамки узкой области химии тетрагидропиранов, и очевидно, что найденные закономерности реакционной способности галогенпроизводных тетрагидропиранов могут быть использованы и при решении других задач теории и синтеза. Поэтому настоящее обобщение может оказаться полезным и для круга исследователей, интересы которых выходят далеко за рамки химии тетрагидропиранов.

В обзоре рассматривается литературный материал до 1986 г. (частично 1987 г.) включительно.

1. Реакции α -галогентетрагидропиранов

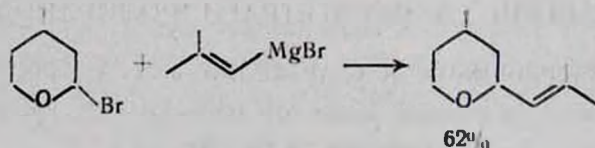
α -Галогентетрагидропираны, будучи α -галогенэфирами, легко вступают в различные реакции замещения и присоединения, из-за чего они нашли широкое применение в синтетической органической химии.

Реакции α -галогентетрагидропиранов с реактивами Гриньяра являются общим методом получения 2-алкилтетрагидропиранов [1—45]. Наиболее часто в этой реакции применяются 2- и 2,3-дигалогентетрагидропираны.

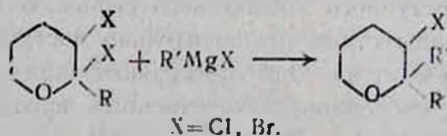


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; R — алкил, галоген; R' — алкил

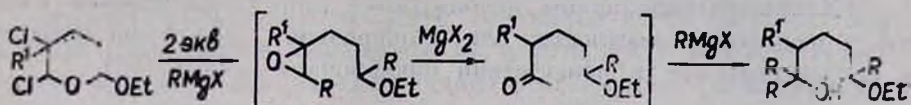
Объясняется это тем, что они легко доступны и на основе полученных соединений удастся синтезировать различные гомоаллил- и гомопротаргилкарбинолы, душистые вещества и т. д. Так, для синтеза оксида розы—2-изобутил-4-метилтетрагидропирана и его некоторых аналогов, французские исследователи использовали 2-бром-4-метилтетрагидропиран [4].



Следует отметить, что подавляющее большинство α -галогентетрагидропиранов, введенных в реакцию с реактивом Гриньяра, не имеет заместителей у α -атома углерода системы. Но, судя по данным работ [21, 46—48], такие α -галогентетрагидропираны с реагентами Гриньяра также реагируют на α -С-галоген связи без каких-либо осложнений.

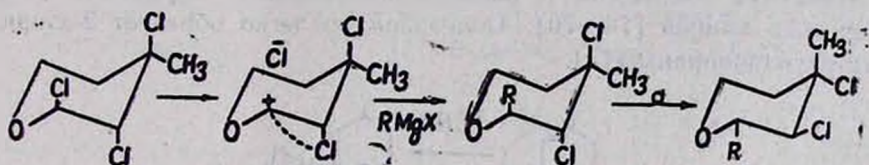


В работах [49, 50] предложен необычный и удобный путь получения первичных, вторичных и третичных δ -этоксиспиртов с использованием 3-х эквивалентов реактива Гриньяра на один эквивалент 2-алкил-2,3-дихлор-6-этокситетрагидропирана.

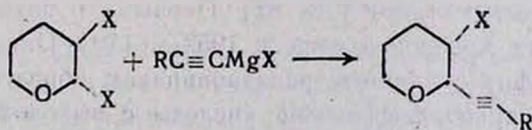


Сtereoхимические вопросы алкилирования α -хлортетрагидропиранов рассмотрены в работах Арбузова [11] и Геворкяна [45] с сотр. В работе [11] было показано, что из *цис*- и *транс*-2,3-дихлортетрагидропиранов при взаимодействии с реактивами Гриньяра получается только диэкваториальный конформер 2-алкил-3-хлортетрагидропирана. Арбузов и сотр. предположили, что эта реакция протекает с предварительным гетеролизом α -C—Cl—связи и может идти по двум направлениям: с инверсией всего цикла либо с локальной инверсией у реакционного центра.

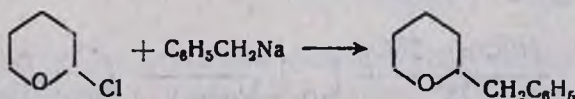
То, что эта реакция действительно идет с гетеролизом α -C—Cl—связи, было показано Геворкяном и сотр. [45]. Они установили, что реакция нуклеофильного замещения 4-метил-2,3,4-трихлортетрагидропирана с реактивами Гриньяра, спиртами, роданидом натрия протекает с полной инверсией гетероцикла.



Известно, что пропаргилмагнийбромид легко реагирует с α -галогентетрагидропиранами с образованием 2-пропаргилтетрагидропиранов [13, 51]. Реактивы Июича, полученные из ацетилена [17], фенилацетилена [52], метилпропаргилового эфира [53], а также из описанного выше 2-пропаргилтетрагидропирана [13, 51], взаимодействуют с 2-хлортетрагидропираном, приводя к ацетиленовым соединениям с высокими выходами.



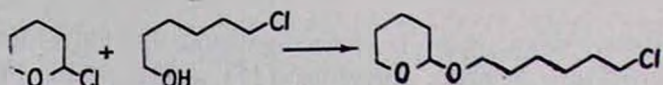
В реакцию с 2-галогентетрагидропиранами вовлечено также натрий-органическое соединение—бензилнатрий [54].



Известны примеры алкилирования 2-хлортетрагидропиранами кадмийорганических соединений [55].

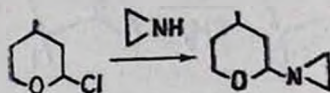
В качестве карбанионных реагентов при алкилировании 2-бром-, 2,3-дибром- и 2,3-дихлортетрагидропиранами использованы цианиды ртути, калия, серебра и меди [56—58]. Выходы 2-цианотетрагидропиранов довольно низкие—12—30%.

2-Хлортетрагидропираны используются для алкилирования спиртов и фенолов, в частности, для блокирования спиртовой функции α , ω -хлоргексанола, в присутствии бикарбоната натрия [59].



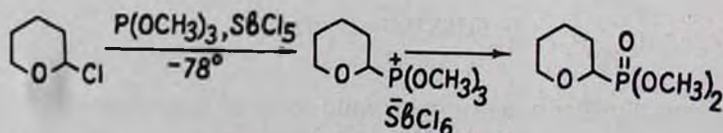
В качестве акцепторов хлористого водорода используются сода [60] и едкий натр [61]. Фенолы алкилируются 2-хлортетрагидропираном также в присутствии едкого натра [62, 63]. В ряде случаев для O -алкилирования применяются другие акцепторы галогеноводорода, такие как аммиак [48, 64—66], алкоголяты спиртов [10, 39, 67—71]. Известна реакция 2-хлортетрагидропирана с алкоголями натрия [67]. Иногда удается O -алкилирование α -галогентетрагидропиранов проводить без акцептора хлористого водорода, при простом нагревании компонентов реакции. Таким образом удалось синтезировать некоторые тетрагидропираниловые эфиры, имеющие ювенилгормональную активность [72, 73].

Имеются сообщения и по N -алкилированию первичных [58] и вторичных аминов [74—76]. Так, азиридины легко образует 2-азиридинтетрагидропираны [75].



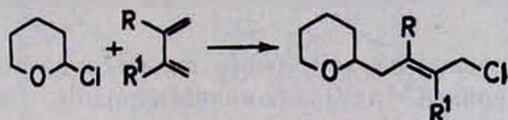
Реакция с рядом имидазолов [74] и триазинов [76] приводит к образованию производных, имеющих терапевтическое применение. По патентным сообщениям, 2,3-дихлортетрагидропиранами можно алкилировать производные мочевины [77].

В реакции с 2-галогентетрагидропиранами в качестве нуклеофильных агентов были использованы также соединения фосфора: фосфины и эфиры фосфористых кислот [78—82]. Первыми о возможности такой реакции сообщили Арбузов и сотр. в 1952 г. [79]. Они показали, что натрийдиэтилфосфит с 2-бромтетрагидропираном образует диэтиловый эфир тетрагидропиранилфосфоновой кислоты с выходом 46%. Аналогично реагируют 3-алкилфосфиты [81]. Отмечается, что алкилирование, как и в других случаях перегруппировки Арбузова, идет через фосфониевую соль [82].

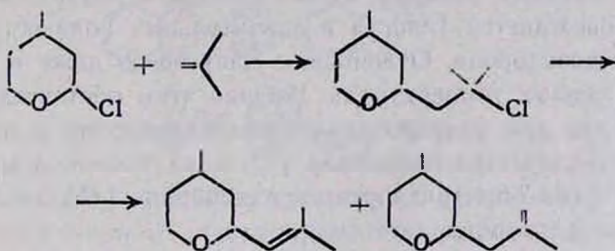


При реакции 2-хлортетрагидропирана с некоторыми эфирами фосфорных кислот, наряду с Р-алкилированием, наблюдается отщепление [78]. Описано получение фосфониевой соли взаимодействием 6-бром-2-этокситетрагидропирана с трифенилфосфитом [80].

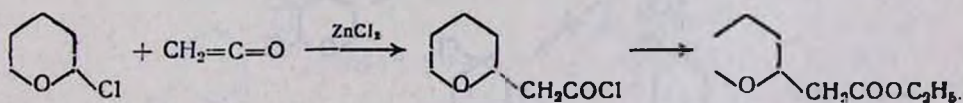
α -Хлортетрагидропираны легко присоединяются также к непредельным соединениям. Тарнопольский и сотр. [83] показали, что бутadiен, изопрен и 2,3-диметилбутadiен реагируют с 2-хлортетрагидропираном в присутствии хлористого олова. Выходы аддуктов достигают 78%.



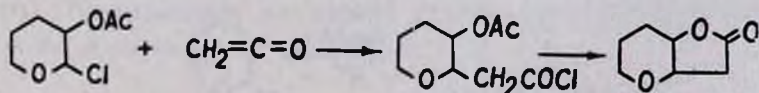
Аналогично идет реакция с пипериленом [84]. В этом случае, как и в случае с бутadiеном, образуется смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения [85]. Осуществлено присоединение α -хлортетрагидропиранов к винилацетату [86]. Душек и сотр. [87] использовали реакцию 4-метил-2-хлортетрагидропирана с изобутиленом для получения оксида розы. Однако при дегидрохлорировании полученного аддукта в основном образуется изомер оксида розы с терминальной двойной связью.



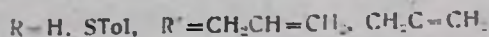
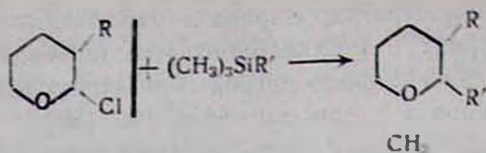
Описано присоединение 2-хлортетрагидропирана к кетену [88] с образованием хлорангида тетрагидропиранилуксусной кислоты, выделенного в виде диэтилового эфира.



Аналогично идет присоединение 3-ацетокси-2-хлортетрагидропирана к кетену, но в этом случае образующийся хлорангидрид уже в ходе реакции подвергается лактонизации [89, 90].

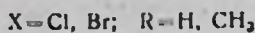
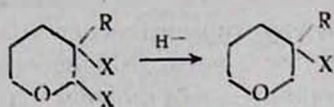


За последние годы появилось несколько работ, посвященных введению заместителя в α -положение пиранового кольца с помощью аллильных кремнийорганических соединений [91—93]. При этом выходы 2-аллилзамещенных тетрагидропиранов достигают 68—90%.

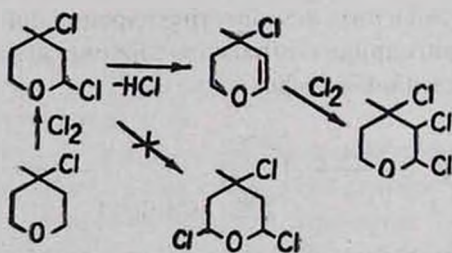


Заслуживает внимания алкилирование малонового эфира *транс*-6-метил-2-хлортетрагидропираном, в ходе которого удалось получить с неплохим выходом *цис*-(6-метилтетрагидропиран-2-ил)уксусную кислоту [94].

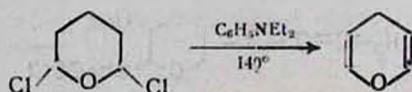
Своего рода реакцией замещения является восстановление α -галогентетрагидропиранов литийалюминийгидридом [36, 37, 95, 96]. Реакция идет по α -С-галоген связи и образуются 3-галогентетрагидропираны. Выходы достигают 73%.



Во всех случаях реакция 2-галогентетрагидропиранов с нуклеофилами сопровождается (иногда в значительных количествах) отщеплением галогеноводорода. Отщепление идет легко даже в кислой среде и при минусовых температурах. Именно этим обстоятельством объясняется то, что при хлорировании тетрагидропирана в основном получается 2,3-дихлортетрагидропиран [1], а из 4-метил-4-хлортетрагидропирана—4-метил-2,3,4-трихлортетрагидропиран [45], а не 4-метил-2,4,6-трихлортетрагидропиран.

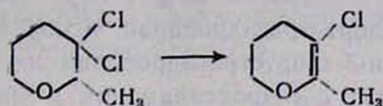


В ряде случаев дегидрогалогенирование применяется как препаративный метод получения пиранов и дигидропиранов [47, 97].

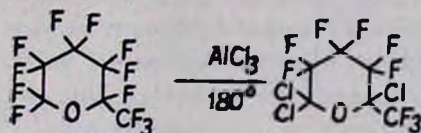


В качестве дегидрогалогенирующего агента применяется также фталимид калия [98], хинолин [99] и едкое кали [100]. Но, по-видимому, лучшим реагентом является диэтиланилин, гидрохлорид которого не гигроскопичен. Вероятно, поэтому Норман и сотр. [47] для дегидро-

хлорирования 2,3-дихлор-2-метилтетрагидропирана использовали диэтиланилин.

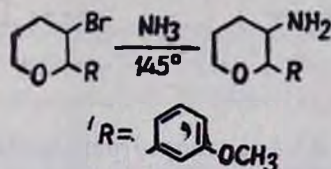


α -Галогенэфиры вступают в реакцию Фишкельштейна [101]. Но реакция мало исследована в ряду галогенпроизводных тетрагидропирана; описан лишь один пример [102] такого обмена.

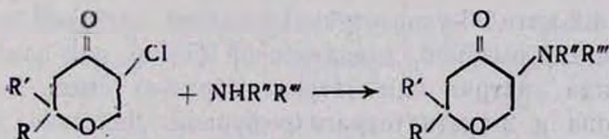


2. Реакции β -галогентетрагидропиранов

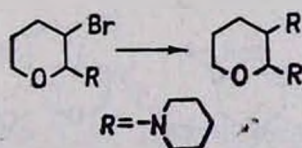
β -Галогентетрагидропираны, будучи β -галогенэфирами, вступают в реакцию замещения довольно трудно. Так, для замены брома аминогруппой в 3-бром-2-(*m*-метоксифенил)тетрагидропиране приходится использовать автоклавную технику. Даже в этих условиях лишь через 48 ч удается получить 3-аминопроизводное с выходом 44% [103].



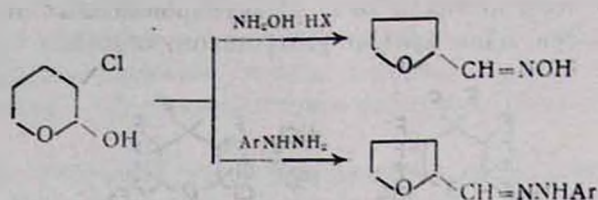
При взаимодействии 2-арил-3-бромтетрагидропирана со вторичными аминами получены 2-арил-3-диалкиламинотетрагидропираны с выходом 30—70% [7]. По данным Вартаняна и сотр. [104], 2,2-дизамещенные 5-хлортетрагидропиран-4-оны с метил- и диметиламинами реагируют с образованием аминопроизводных тетрагидропиранов.



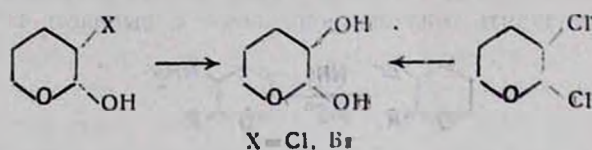
3-Амино-2,6-этокситетрагидропиран получается при взаимодействии 3-бром-2,6-этокситетрагидропирана с фталимидом калия [105]. Известна реакция взаимодействия пиперидина с 2,3-дибромтетрагидропираном [106]. По-видимому, на первой стадии происходит замещение α -атома брома, а лишь затем— β -атома.



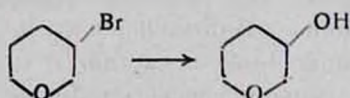
Тот же дипиперидинотетрагидропиран образуется и из 2-гидрокси-3-хлортетрагидропирана с выходом 93% [106]. Аналогично реагирует 2-гидрокси-3-метил-3-хлортетрагидропиран с морфолином и пиперидином [107]. 2-Гидрокси-3-хлортетрагидропиран не реагирует с анилином, но взаимодействует с гидроксиламином и арилгидразинами. При этом образуются производные тетрагидрофурфураля [108].



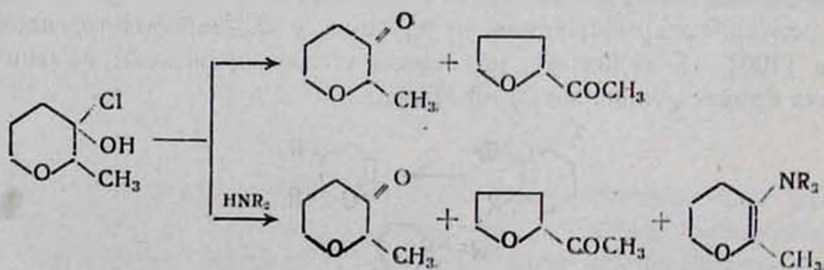
Щелочной гидролиз 2-гидрокси-3-галогенететрагидропиранов и 2,3-дихлортетрагидропиранов, приводящий к 2,3-дигидроксиететрагидропиранам [108, 109], легко идет при комнатной температуре под влиянием едкого натра. Причиной такого хода реакции, по-видимому, является то, что реакция идет через промежуточное образование и раскрытие эпексидного цикла.



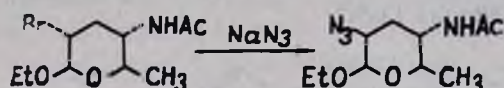
Аналогичный гидролиз 2,3,3-трихлортетрагидропирана дает 2-гидрокси-3-хлортетрагидропиран-3-он [109]. Гидролиз 3-бромтетрагидропирана протекает уже при 100° , т. е. требуются довольно жесткие условия [110].



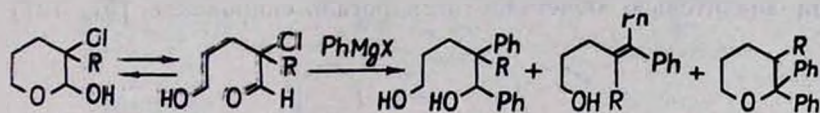
2-Гидрокси-2-метил-3-хлортетрагидропиран, который может находиться в своей таутомерной, ациклической форме, под влиянием алко-голей, гидроксида натрия или натрия образует смесь 2-метилтетра-гидропиран-3-она и 2-ацетилтетрагидрофурана. Действие диалкилами-нов также приводит к смеси этих гетероциклов и 3-диалкиламино-2-ме-тил-5,6-дигидро-4Н-пиранов [111].



В работе [112] показано, что в ходе замещения брома на азидо-группу в 5-ацетида-3-бром-6-метил-2-этокситетрагидропиране происходит инверсия у реакционного центра.



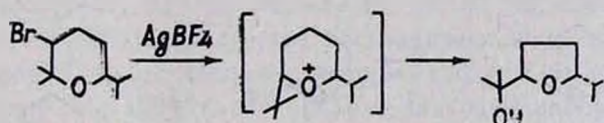
Реакция 2-гидрокси-3-галогентетрагидропиранов с реактивами Гриньяра приводит к продуктам, которые могли бы образоваться из соответствующих α -галогенкарбонильных соединений [111, 113]. Так, взаимодействие между 3-замещенными 2-гидрокси-3-хлортетрагидропиранами и фенилмагниихалогенидами приводит как к ациклическим продуктам, так и к фенилированным тетрагидропиранам [113].



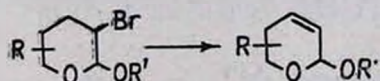
Взаимодействие 3-бромтетрагидропирана с бензилнатрием приводит к 3-бензилтетрагидропирану с низким выходом. Это один из многих примеров C-алкилирования β -галогентетрагидропиранами [54, 114].

Восстановление 2,2,6,6-замещенного 3-йодтетрагидропирана литий-алюминий гидридом описано в работе [115]. Имеется также сообщение о возможности гидрирования β -бромтетрагидропиранов над палладиевым катализатором [116].

В статье [117] описан стереоспецифический путь трансформации производного β -бромтетрагидропирана в *транс*-2,5-замещенные тетрагидрофураны. Метод включает взаимодействие 3-бромтетрагидропиранов с борфторидом серебра. Представляется, что промежуточно образуется карбкатион, изомеризующийся в производные тетрагидрофурана через оксониевый ион по схеме:

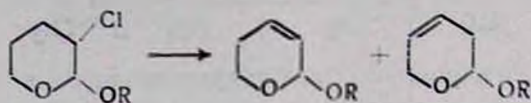


Довольно интересные данные имеются и по дегидрогалогенированию β -галогентетрагидропиранов. Как правило, при этом получают производные 2,3-дигидро-4Н-пиранов. Так, 2-алкокси-3-бромтетрагидропираны дают 5,6-дигидро-4Н-пираны при кипячении со спиртовыми растворами едких щелочей [105, 118—125]. Отщепление проводят также спиртовым раствором карбоната натрия [60].



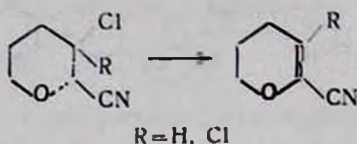
Как показано в работах [118, 121], высокорегиоселективное отщепление бромистого водорода обусловлено тем, что исходные соединения,

получаемые бромалкоксилрованием, имеют *транс*-конфигурацию функциональных групп. Интересно отметить, что при дегидрохлорировании *транс*-2-алкокси-3-хлортетрагидропирана может образоваться, кроме основного продукта, также некоторое количество (примерно 8%) 3,6-дигидро-2Н-пирана [126].

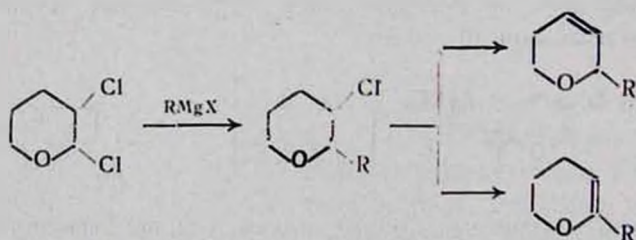


Дегидрохлорирование 3-хлор-2-эокситетрагидропирана проводят в более жестких условиях, чем дегидробромирование соответствующего 3-бром-2-эокситетрагидропирана [65, 70].

Наличие электроноакцепторной группировки рядом с атомом галогена значительно облегчает дегидрогалогенирование [57, 127].

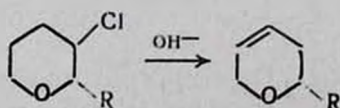


Заслуживает внимания то, что образование 5,6-дигидро-4Н-пиранов в работах [57, 127] объясняется ацидифицирующим влиянием нитрильной группы, а не конфигурацией исходных хлоридов (они получены обменной реакцией из 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлортетрагидропиранов). Ситуация несколько иная, когда подвергают дегидрохлорированию 2-алкил-3-хлортетрагидропираны, которые получают из 2,3-дихлортетрагидропирана и реактива Гриньяра. Как показали Арбузов и сотр. [11], при этой реакции получается *транс*-хлорид, который при дегидрохлорировании образует 2-алкил-5,6-дигидро-2Н-пиран, но не 5,6-дигидро-4Н-пиран, как это сообщает Риобе [26].

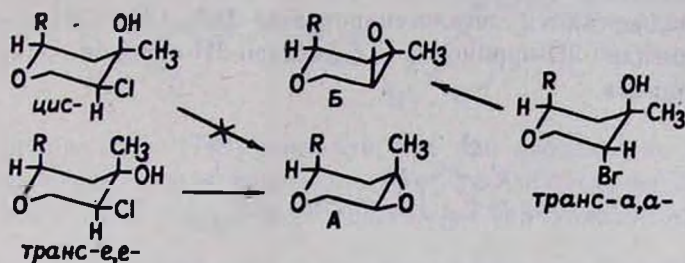


О таком направлении дегидрохлорирования сообщается еще несколькими группами исследователей [14, 32] и в более поздней работе Риобе [18].

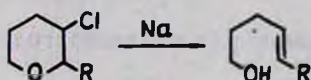
Надо отметить, что у других авторов в основном верно описывается направление дегидрогалогенирования 3-галогентетрагидропиранов [5, 37, 64].



Своего рода реакцией замещения (или элиминирования) можно считать получение эпоксидов тетрагидропиранового ряда [128]. При этом интересно отметить, что в зависимости от строения исходного галогенгидрина образуются эпоксиды различной конфигурации. Так, если галоген и гидроксильная группы находятся в экваториальном положении, то образуется конформер А, а из *транс*- α,α -бромгидрина—конформер Б. Следует отметить, что *цис*-галогенгидрины в эту реакцию не вступают [129].

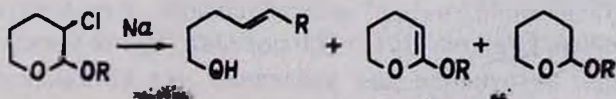


В ряду всех известных реакций β -галогентетрагидропиранов наиболее интересной и широко используемой является их реакция с натрием. Рибо был первым, описавшим эту реакцию. В эфирном растворе идет гладкая реакция с натрием, приводящая к раскрытию цикла и образованию γ -непредельных карбинолов [130]. Выходы спиртов достигают 80—90%. Эту реакцию осуществили

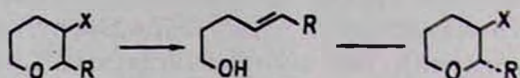


и сплавом калия с натрием [28]. Последующие исследования показали, что применение сплавов не дает каких-либо преимуществ перед более доступным натрием. Поэтому за последние 40 лет для расщепления этих соединений в основном использовался натрий [8—10, 13, 15, 16, 18—25, 28—31, 33—36, 38, 43—44, 48, 55, 95, 131—133, 134—136, 146, 147, 161—163]. В качестве растворителя чаще всего использовали диэтиловый эфир. Лишь в некоторых случаях были применены тетрагидрофуран [55, 136], кислот [33] и изиопропиловый эфир [9].

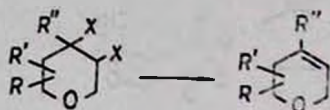
Кроме 2-алкил-3-галогентетрагидропиранов, в реакцию расщепления вовлекаются соединения с арильной, этиленовой и ацетиленовой функцией в боковой цепи [8, 13, 19, 21, 22, 25, 135]. Это позволяет синтезировать диеновые и ениновые соединения, пригодные для получения различных природных соединений. Наряду с 2-алкильными производными можно применять 2-алкоксильные производные 3-галогентетрагидропиранов [10, 132]. В этом случае, наряду с δ -этиленовыми спиртами, получают продукты дегидрогалогенирования и восстановления.



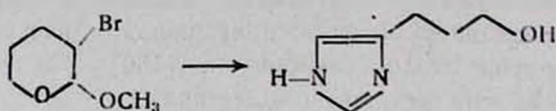
Недавно появилась работа Кромби [137], где дается довольно подробная информация о стереохимии этой реакции. Оказывается, независимо от конфигурации исходного β -галогентетрагидропирана, высокостереоселективно (более 98%) образуется Е-спирт.



β , γ -Дигалогентетрагидропираны при нагревании с цинком или даже натрием подвергаются дегалогенированию [46, 138, 139] с образованием 5,6-дигидро-2Н-пиранов и 3,6-дигидро-2Н-пиранов, а не раскрытию гетероцикла.

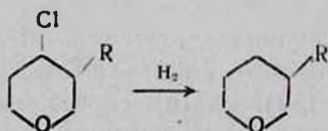


3-Бром-2-метокситетрагидропиран, по существу проявляя свойство α -галогенальдегидов, при нагревании с формамидом образует производное имидазола [140].



3. Реакции γ -галогентетрагидропиранов

В литературе описано несколько типов реакций 4-галогентетрагидропиранов, затрагивающих как связь С-галоген, так и гетероцикл в целом. Однако, надо отметить, что круг реакций и реагентов, вовлеченных в реакцию с 4-галогентетрагидропиранами, не отличается тем разнообразием, что наблюдается в случае α - и β -галогентетрагидропиранов. Объясняется это в основном тем, что нуклеофильное замещение 4-галогентетрагидропиранов, как правило, идет довольно вяло, особенно если реакционная способность нуклеофуга не повышена наличием соседней группы. Различными группами исследователей проводилась реакция замещения галогена в 3-алкил-4-галогентетрагидропиранах на водород. Чаще всего для этой цели применяли водород в момент выделения [141, 142].

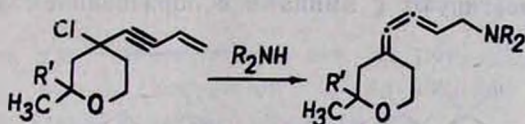


Аналогично был восстановлен 3-хлорметил-4-хлортетрагидропиран [143]. Каталитический метод восстановления 4-галогентетрагидропиранов предложен Степом [144]. Он показал, что 3-метил-4-хлортетрагидропиран при нагревании под давлением над катализатором Pd/C в

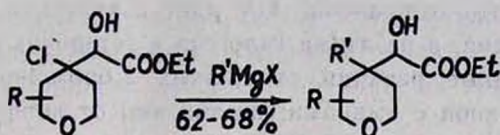
присутствии метанола и ацетата натрия восстанавливается в 3-метилтетрагидропиран с выходом 80%.

При взаимодействии 4-хлортетрагидропирана с бензилнатрием образуется 4-бензилтетрагидропиран [54].

Как и следовало ожидать, наличие кратных связей по соседству с C-галоген связью облегчает замещение атома галогена. При взаимодействии некоторых 2,2-дизамещенных 4-винилэтинил-4-хлортетрагидропиранов со вторичными аминами, происходит замещение хлора [145].



Вартанян и сотр. [146] показали, что при действии на 4-хлортетрагидропирановые эфиры реактивом Гриньяра происходит замещение хлора на алкильную группу без затрагивания карбоксильной группы.

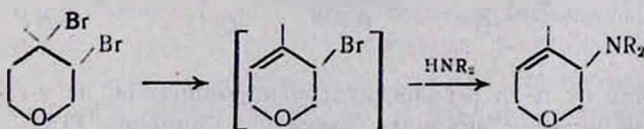


Эти же авторы показали, что 4-бром-4-формилтетрагидропираны взаимодействуют со вторичными аминами с образованием 4-диалкиламино-4-формилтетрагидропиранов [147].

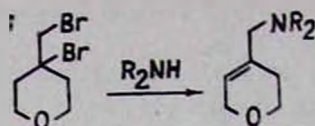


4-Пропокси-2-этокси-3,6-дигидро-2H-пиран удалось получить Лихшерстову взаимодействием пропилата натрия и 4-бром-2-этокси-3,6-дигидро-2H-пирана [105].

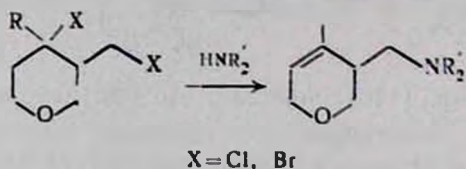
Реакция 3,4-дибром-4-метилтетрагидропирана со вторичными аминами протекает своеобразно—образуются аминопроизводные дигидропиранового ряда. По мнению авторов, сначала происходит отщепление бромистого водорода, образуется бромид аллильного строения, который дает продукт замещения [148].



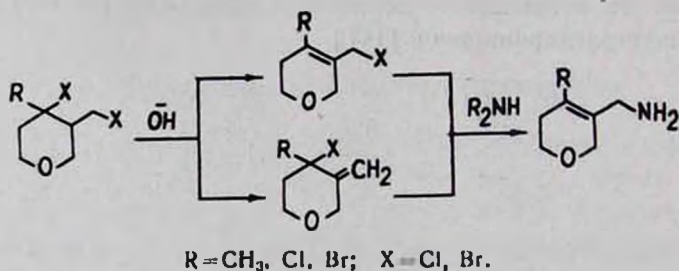
Аналогично идет реакция с 3,4-дибром-2-изопропил-4-метилтетрагидропираном, с той лишь разницей, что в данном случае возможно образование как продукта нормального, так и аномального замещения. По описанной схеме реагирует также 4-бром-4-бромметилтетрагидропиран [148].



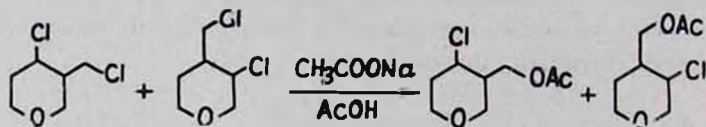
О предварительном дегидрогалогенировании галогенпроизводных тетрагидропиранов при их реакции с аминами имеется и более раннее сообщение [149]. Было установлено, что аддукты бис- α -галогенэфиров с 1,3-диенами реагируют с аминами с образованием дигидропиранов по схеме:



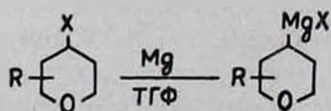
Было показано, что отщепление HX идет с участием галогенметильного атома галогена, а не атома галогена в гетероцикле. Об этом свидетельствуют данные реакции смешанных 4-бром-4-хлор-3-галогенметилтетрагидропиранов с аминами: независимо от конфигурации исходных 3-галогенидов всегда образуются с высокими выходами хлораминны.



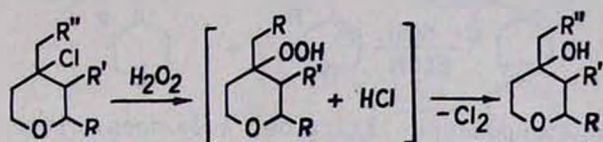
Надо отметить, что примыкающие к гетероциклу атомы галогена гораздо менее реакционноспособны, чем атомы галогена боковой цепи. Об этом свидетельствуют данные работы [150].



В отличие от α - и β -галогентетрагидропиранов, из γ -галогентетрагидропиранов удастся получить реактивы Гриньяра [151—153].

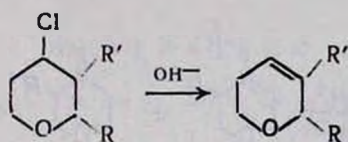


Интересная реакция 4-хлортетрагидропиранов описана в работах [154, 155]. Показано, что при взаимодействии этих хлоридов с 30% пероксидом водорода получаются не гидропероксиды, а сразу тетрагидропиранолы.

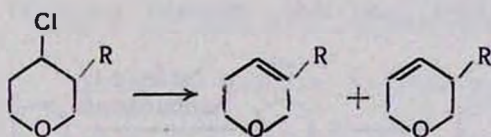


Предполагается, что промежуточно все же образуются гидропероксиды, которые восстанавливаются выделяющимся в ходе реакции хлористым водородом в тетрагидропиранолы.

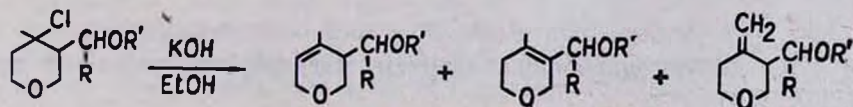
Дегидрогалогенированию γ -галогентетрагидропиранов посвящено довольно много работ. Хеншке, проводивший дегидрохлорирование некоторых 2-алкил-4-хлортетрагидропиранов, не смог достоверно определить региохимию отщепления хлористого водорода [156]. Колонж и сотр. [157] полагают, что при дегидрохлорировании таких хлоридов, а также 3-алкил-4-хлортетрагидропиранов образуются преимущественно 5,6-дигидро-2Н-пираны (отщепление идет по правилу Зайцева).



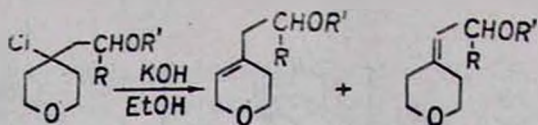
Надо отметить, что в результате реакции всегда образуется смесь 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пиранов [141, 156, 158—162]. Например, Волинский и сотр. получили смесь изомерных дигидропиранов, соотношение которых сильно зависит от величины алкильного заместителя. Соотношение растет в пользу 3,6-дигидро-2Н-пирана от 1:3 в случае бутильного до 1:9 в случае циклогексильного радикала [158].



Иначе говоря, в любом случае основным направлением дегидрогалогенирования является образование 3,6-дигидро-2Н-пирана. Оно, по мнению авторов, зависит как от конфигурации исходного галогенида, так и стерических препятствий, создаваемых 3-алкильным заместителем. Однако в таких экспериментах следует также учитывать возможность взаимной изомеризации 3,6- и 5,6-дигидропиранов [163]. О преимущественном образовании 3,6-дигидро-2Н-пиранов указывается в работе Геворкяна и сотр. [164].



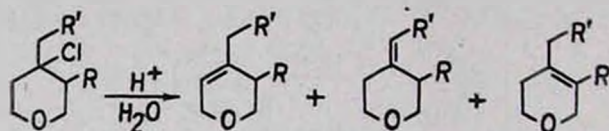
Авторы объясняют преимущественное образование 3,6-дигидро-2Н-пиранов следствием двойного содействия р-электронных центров цикла и боковой цепи.



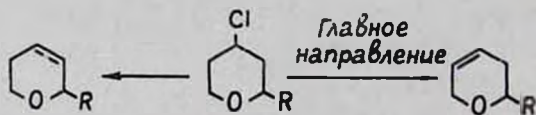
При дегидрохлорировании аддуктов 4-метилентетрагидропирана и γ-хлорэфиров реакция протекает высокорегиоселективно с образованием дигидропиранов [165].

В работе [166] дегидрохлорирование этих систем было проведено в присутствии каталитических количеств краун-эфиров и катамина АБ, что позволило существенно увеличить выход олефина.

Интересную реакцию γ-галогентетрагидропиранов описали авторы работы [167]. Они показали, что для таких систем дегидрохлорирование можно провести в присутствии каталитических количеств водных растворов кислот. При этом также образуется смесь всех возможных ди- и тетрагидропиранов с преобладанием производных 3,6-дигидро-2Н-пиранов.



Нам кажется, что наряду с приведенными выше данными Волинского, так же достоверными следует считать результаты, описанные в работе Берти и сотр. [160]. Они показали, что дегидрохлорирование 2-алкил-4-хлортетрагидропирана (едкое кали, диэтиленгликоль, 190°) всегда приводит к смеси 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пиранов. Причем всегда превалирует 3,6-дигидро-2Н-пиран. Например, в случае 2-трет. бутил-4-хлортетрагидропирана доля этого изомера достигает 80%.

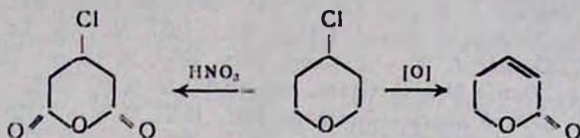


Только один продукт—3-бром-2-этоксн-5,6-дигидро-2Н-пиран получается при дегидробромировании 3,4-дибром-2-этокситетрагидропирана амидом натрия [60].

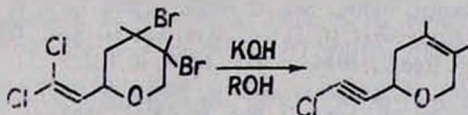
Особым случаем дегидрогалогенирования, сопровождающегося замещением, является описанная выше реакция галогенметилтетрагидропиранов [149] со вторичными аминами, когда из 4-метил-4-галоген-3-галогенметилтетрагидропирана образуются только 5,6-дигидро-2Н-пираны.

Как уже указывалось выше, β, γ-дигалогентетрагидропираны подвергаются дегалогенированию натрием, магнием или порошком цинка [45, 138, 139].

Имеется сообщение о том, что 4-хлортетрагидропиран под влиянием радикальных инициаторов реагирует с кислородом с образованием 5,6-дигидропиран-2-она с выходом 28% [168], а при окислении азотной кислотой дает 3-хлорглутаровую кислоту [152] с высоким выходом.



В заключение отметим интересную реакцию дебромирования, которая протекает под влиянием едкого кали [169].



Механизм и общность этого типа реакций отщепления обсуждены в сборнике [170].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kratochvíl M., Jonas J., Bartes O., Gross H. — Chem. Ber., 1966, Б99, № 4, S. 1218.
2. Юрьев Ю. К., Ревенко О. М. — Вестник МГУ, сер. 2, химия, 1960, т. 15, № 4, с. 74.
3. Colonge J., Girantel A. — Bull. Soc. Chim. France, 1962, № 6, p. 1166.
4. Julia M., Jacquet B. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 3—9, p. 1983.
5. Berti G., Catelant G., Ferreti M., Monti L. — Tetrah., 1974, v. 30, № 22, p. 4013.
6. Paul R. — Compt. Rend., 1934, v. 198, № 13, p. 1246.
7. Пат. 3419555 (1968), США/Jenkins H. — С. А., 1969, v. 71, 3278w.
8. Escalona H. J., Dominiques J. N. — Rev. Latinoam. Quim., 1981, v. 12, № 3—4, p. 138.
9. Brandon R. C., Derfer J. M., Boord C. E. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 5, p. 2120.
10. Riobe O., Gouin L., Herault V. — Bull. Soc. Sci. Bretagne, 1966, v. 41, № 3—4, p. 149.
11. Арбузов Б. А., Климовицкий Е. Н., Юлдашева Л. К., Ремизов А. Б., Лыгин А. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 2, с. 377.
12. Арбузов Б. А., Климовицкий Е. Н., Юлдашева Л. К., Ремизов А. Б. — Вопросы стереохимии. Респ. межвед. науч. сб., 1976, вып. 5, с. 37.—РЖХ, 1976, 19 Ж14.
13. Cousseau J., Gouin L. — Compt. Rend. Ser. C. 1969, v. 269, № 22, p. 1419.
14. Gouesnard J. P., Martin G. J. — Bull. Soc. Chim. France, 1969, № 12, p. 4452.
15. Jacobson M. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 4, p. 1489.
16. Paul R., Riobe O., Майму М. — Org. Synth., 1973, v. 53, p. 179.
17. Gouin L. — Ann. chim., 1960, v. 5, № 5—6, p. 529.
18. Riobe O. — Ann. chim., 1949, [12], v. 4, p. 593.
19. Julia M., Goffic F. — Bull. Soc. Chim. France, 1964, № 5, p. 1129.
20. Normant H. — Compt. Rend., 1955, v. 240, № 10, p. 1111.
21. Fiecht J. — Bull. Soc. Chim. France, 1956, № 1, p. 119.
22. Riobe O. — Compt. Rend., 1953, v. 236, № 20, p. 2073.
23. Jezo J. — Chem. Zvesti, 1975, v. 29, № 5, p. 714.

24. *Cromble L., Dardaganke S. H., Simpson K. B.* — J. Chem. Soc., 1955, № 2, p. 1023.
25. *Riohe O.* — Compt. Rend., 1950, v. 231, № 23, p. 1312.
26. *Riohe O.* — Compt. Rend., 1948, v. 226, № 20, p. 1023.
27. *Paul R., Tchelitcheff S.* — Bull. Soc. Chim. Fr., 1948, № 11—12, p. 1199.
28. *Paul R., Riohe O.* — Compt. Rend., 1947, v. 221, № 7, p. 474.
29. *Cromble L., Harper S. H.* — J. Chem. Soc., 1950, № 10, p. 2685.
30. *Ansell M. F., Thomas D. A.* — J. Chem. Soc., 1957, № 7, p. 3302.
31. *Ansell M. F., Ducker J. W.* — J. Chem. Soc., 1961, № 12, p. 2219.
32. *Collins R. F., Davis M.* — J. Chem. Soc., 1961, № 5, p. 1863.
33. *Ansell M. F., Selleck M. E.* — J. Chem. Soc., 1956, № 4, p. 1238.
34. *Ansell M. F., Selleck M. E.* — J. Chem. Soc., 1958, № 3, p. 1167.
35. *Cromble L., Harper S. H.* — J. Chem. Soc., 1950, № 6, p. 1707.
36. *Cromble L., Gold J., Harper S. H., Stokes B. J.* — J. Chem. Soc., 1956, № 1, p. 136.
37. *Delaunay J.* — Compt. Rend., Ser. C, 1976, v. 282, № 8, p. 391.
38. *Parham W. E., Holmquist H. E.* — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 4, p. 1173.
39. *Paul R.* — Compt. Rend., 1944, v. 218, № 3, p. 122.
40. *Delaunay J., Lehouc A., Riohe O.* — Org. Magn. Reson., 1979, v. 12, № 5, p. 278.
41. *Riohe O.* — Compt. Rend., 1953, v. 236, № 22, p. 2152.
42. *Eccalona H. J., Domingues J. N.* — Rev. Latinoam. Quim., 1981, v. 12, № 3—4, p. 136.
43. *Bestmann H. J., Koschatzky K. H., Schaetzke W., Suess J., Wostrowsky O.* — Liebigs Ann. Chem., 1981, № 9, p. 1705.
44. *Berti G., Catelani G., Monti L., Ventresca G.* — Tetrah., 1986, v. 42, № 14, p. 3973.
45. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И.* — ХГС, 1986, № 4, с. 465.
46. *Ansell M. F., Brown S. S.* — J. Chem. Soc., 1957, № 4, p. 1788.
47. *Normant H., Montalgne J. C.* — Compt. Rend., 1952, v. 233, № 25, p. 1676.
48. *Montalgne J. C.* — Ann. Chem., 1954, v. 9, № 3, p. 310.
49. *Menicagli R., Malanga C., Lardicci L., Tinucci L., Vecchiant S.* — Tetrah., 1982, v. 23, № 18, p. 1937.
50. *Menicagli R., Vecchiant S., Malanga C., Lardicci L.* — J. Org. Chem., 1984, v. 49, № 2, p. 313.
51. *Gouin L., Faroux M. C., Riohe O.* — Bull. Soc. Chim. France, 1966, № 7, p. 2320.
52. *Zelinski R., Louvar J.* — J. Org. Chem., 1958, v. 23, № 6, p. 807.
53. *Riohe O., Gouin L.* — Compt. Rend., 1961, v. 252, № 9, p. 1330.
54. *Woodyard J. D., Corbin D. H.* — Heterocycl. Chem., 1976, v. 13, № 3, p. 617.
55. *Riohe O.* — Compt. Rend., 1955, v. 240, № 16, p. 1648.
56. *Zelinski R., Yorka K.* — J. Org. Chem., 1958, v. 23, № 4, p. 640.
57. *Riohe O.* — Compt. Rend., 1971, v. 272, № 11, p. 1045.
58. *Godefroi E. F., Meek J. S., Clopton J. R.* — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 76, № 22, p. 5788.
59. *Pat. 1322911 (1963).* Фр. *Achard R., Morel J.* — C. A., 1963, v. 59, 11262c.
60. *Srivastava R. M., Brown R. K.* — Gazz. Chim. Ital., 1980, v. 110, № 9—10, p. 483.
61. *Bodmann F., Kap-herr W.* — Chem. Ber., 1966, B 99, № 1, S. 148.
62. *Pat. 367367 (1961).* Япония *Harukawa C.* — C. A., 1963, v. 58, 13919.
63. *Santucci L., Gilman H.* — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 17, p. 4557.
64. *Korte F., Billoe A., Helmz R.* — Tetrah., 1962, v. 18, № 6, p. 657.
65. *Woods G. F., Sanders H.* — J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 12, p. 2483.
66. *Riohe O.* — Bull. Soc. Chim. France, 1951, № 11—12, p. 829.
67. *Лухомерстов В. М., Кончтова Л. П.* — Тр. Краснодар. политехн. инст. 1973, вып. 49, с. 48.
68. *Srivastava R. M., Brown R. K.* — Gazz. Chim. Ital., 1981, v. 110, № 9—10, p. 483.
69. *Cromble L., Harper S. H., Thompson D.* — J. Chem. Soc., 1951, № 11, p. 2906.
70. *Cromble L., Harper S. H., Newman F. C.* — J. Chem. Soc., 1956, № 10, p. 3963.

71. Quennehen F., Normant H. — Compt. Rend., 1949, v. 228, № 15, p. 1301.
72. Пат. 176325 (1979), ЧССР/Kahovcova J., Sorm F., Romanuk M., Slama K. — С. А., 1979, v. 91, P56820p.
73. Пат. 176663 (1979), ЧССР/Kahovcova J., Sorm F., Romanuk M., Slama K. — С. А., 1979, v. 91, P56819n.
74. Пат. 2949971 (1980), ФРГ/Manghisi E., Cascio G., Frengan G. B., Ferri G. — С. А., 1980, v. 93, 220843n.
75. Ricart G., Barbry D., Glacet C., Couturier D. — Compt. Rend., Ser. c, 1981, v. 292, № 3, p. 311.
76. Пат. 117677 (1983), Канада/Sanemitsu Y., Mizutani M., Sumida S., Katoh H., Oshio H., Hashimoto S. — С. А., 1984, v. 101, 23508q.
77. Пат. 2110823 (1972), Фр./Planteve F., Descotes G. — ИЗР, 1972, вып. 15, № 12, с. 137.
78. Газизов М. Б., Разумов А. И., Гизатулина И. Х. — ЖОХ, 1980, т. 50, вып. 6, с. 1421.
79. Арбузов Б. А., Луговкин Б. П. — ЖОХ, 1952, т. 22, вып. 7, с. 1193.
80. Albonico S. M., Pizzorno M. T. — An. Asoc. Quim. Argent., 1982, v. 70, № 2, p. 271.
81. Thiem J., Paulsen H. S. — Phosphorus, 1975, v. 6, № 1, p. 51.
82. Thiem J., Gunther M., Paulsen H. — Chem. Ber., 1975, B108, № 7, S. 2279.
83. Тарнопольский Ю. И., Тарнопольская М. М., Белов В. Н. — ЖОрХ, 1965, т. 1, вып. 5, с. 938.
84. Тарнопольская М. М., Карелина Л. М. — ХГС, рукопись деп. в ВИНТИ 17 ноября 1981 г., № 5268—81.
85. Тарнопольская М. М., Карелина Л. М. — Изв. Высш. Учебн. Завед., 1984, т. 27, № 12, с. 1396.
86. Тарнопольский Ю. И., Лапина Г. П., Надеяева А. К. — ХГС, 1970, № 7, с. 871.
87. Пат. 76523 (1970), ГДР/Muehlstaedt M., Duschek C. — С. А., 1971, v. 75, 48907.
88. Hurd C. D., Kimbrough R. D. — J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 2, p. 236.
89. Hurd C. D., Richardson A. J. — J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 11, p. 3516.
90. Hurd C. D., Kimbrough R. D. — J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 5, p. 1373.
91. Sakurai H., Sakata Y., Hosomi A. — Chem. Lett., 1983, № 3, p. 409.
92. Reetz M. T., Mueller-Starke H. — Liebigs Ann. Chem., 1983, № 10, S. 1726.
93. Смит В. А., Смолякова И. П. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1985, № 2, с. 485.
94. Bates H. A., Deng Ping Nan — J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 24, p. 4479.
95. Ansell M. F., Thomas D. A. — J. Chem. Soc., 1958, № 3, p. 1163.
96. Hurd C. D., Jenkins H. — Carbohydrate Res., 1966, v. 2, № 3, p. 240.
97. Dimroth K., Kinzebach W., Soyka M. — Chem. Ber., 1966, B99, № 7, S. 2351.
98. Hurd C. D., Moffat J., Rosnati L. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 10, p. 2793.
99. Sarel S., Rivlin J. — Tetrah. Lett., 1965, № 13, p. 821.
100. Скворцова Г. Г., Козырев В. Г., Запунная К. В., Ким Д. Г. — ХГС, 1970, № 4, с. 437.
101. Поконова Ю. В. — Галондэфиры. М.—Л., Химия, 1966, гл. 1.
102. Tiers G. V. D. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4837.
103. Пат. 6614911 (1967), США/A. H. Robins Co, Inc — С. А., 1968, v. 68, P59559w.
104. Вартанян С. А., Жамагорян В. Н., Григорян Л. Г. — Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1964, т. 17, № 6, с. 682.
105. Лухошерстов В. М. — Тр. Краснодар. политехн. ин-та, 1979, № 97, с. 99.
106. Ajullera R., Descotes G. — Bull. Soc. Chim. France, 1966, № 10, p. 3323.
107. Descotes G., Sinou D. — Bull. Soc. Chim. France, 1972, № 4, p. 1624.
108. Gerecs A., Somogyi L. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1960, t. 24, № 1, p. 73.
109. Charlesworth E. H., Giesinger A. — Can. J. Chem., 1956, v. 34, № 3, p. 376.
110. Gagnaire D. — Bull. Soc. Chim. France, 1960, № 10, p. 1813.
111. Decor J. P., Descotes G. — Bull. Soc. Chim. France, 1970, № 8—9, p. 3112.
112. Yasuda S., Ogasawara T., Kawabata S., Iwataki J., Matsumoto T. — Tetrah. Lett., 1969, № 47, p. 3969.

113. Bakassian G., Descotes G., Siron D. — Bull. Soc. Chim. France, 1970, № 3, p. 1084.
114. Пат. 556646 (1974), Швейцария/Demole E. P. — РЖХ, 1975, 15Р117П.
115. Геваза Ю. И., Купчик Н. П., Корнилов М. Ю., Станинец В. И. — Укр. хим. ж., 1982, т. 48, № 1, с. 72.
116. Srivastava R. M., Brown R. K. — Can. J. Chem., 1970, v. 48, № 15, p. 2334.
117. Ting P. C., Bartlett P. A. — J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, № 9, p. 2668.
118. Макин С. М., Райфельд Ю. Е., Федоровская М. А., Зефиров Н. С. — ЖОрХ, 1974, т. 10, вып. 3, с. 621.
119. Поршнев Ю. Н., Терещенко Е. М., Мочалин В. Б., Титов В. В. — ЖОрХ, 1974, т. 10, вып. 4, с. 853.
120. Кругликова Р. И., Краликина Т. Н. — ХГС, 1972, № 7, с. 875.
121. Макин С. М., Райфельд Ю. Е., Федоровская М. А., Зефиров Н. С. — ХГС, 1974, № 12, с. 1613.
122. Поршнев Ю. Н., Терещенко Е. М., Мочалин В. Б. — ХГС, 1974, № 10, с. 1329.
123. Макин С. М., Лихошерстов В. М., Шелемина М. И. — ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 6, с. 1809.
124. Макин С. М., Лихошерстов В. М. — ЖОрХ, 1965, т. 1, вып. 5, с. 832.
125. Шаврыгина О. А., Макин С. М. — Хим. фарм. ж., 1970, т. 4, № 3, с. 24.
126. Cahu M., Aguilera R., Descotes G. — Compt. Rend., Ser. C, 1966, v. 262, № 9, p. 766.
127. Riobe O., Martin J. P. — Compt. Rend., Ser. C, 1969, v. 268, № 16, p. 1463.
128. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 431.
129. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В. — ХГС, 1986, № 11, с. 1457.
130. Riobe O. — Compt. Rend., 1947, v. 225, № 6, p. 334.
131. Bestmann H. J., Koschätzky K. H., Plenchette A., Sub J., Vostrowsky O. — Liebigs Ann. Chem., 1982, № 3, S. 536.
132. Riobe O. — Bull. Soc. Chim. France, 1952, № 3—4, p. 305.
133. Ansell M. F., Gadsby B. — J. Chem. Soc., 1958, № 10, p. 3388.
134. Voaden D. J., Schwurs M., Waters R. M., Jacobson M., Kelsner J. — J. Agric. Food Chem., 1984, v. 32, № 4, p. 769.
135. Voaden D. J. — Synth. Commun., 1984, v. 14, № 1, p. 53.
136. Hussan M. A. — J. Chem. Soc. Pak., 1983, v. 5, № 2, p. 103.
137. Cronbie L., Wyell R. D. — J. Chem. Soc. Chem. Com., 1984, № 16, p. 1056.
138. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 24.
139. Казарян П. И., Авакян О. В., Авакян С. В., Геворкян А. А. — ХГС, 1985, № 9, с. 1189.
140. Kvolls G. A. A., Hara J. — J. Heterocycl. Chem., 1975, v. 12, № 3, p. 577.
141. Волинский Н. П., Щербакова Л. П., Гальперн Г. Д. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, № 10, с. 2299.
142. Starr P. R., Weinberg D. S. — J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 11, p. 3592.
143. Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Казарян П. И., Манукян А. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 5, с. 426.
144. Пат. 3527770 (1970), США/Starr P. R. — С. А., 1970, v. 73, P10982.
145. Вартамян С. А., Абегян Э. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 8, с. 748.
146. Куроян Р. А., Минасян С. А., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 7, с. 559.
147. Куроян Р. А., Саакова К. А., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 9, с. 717.
148. Геворкян А. А., Казарян П. И., Хизанцян Н. М., Аракелян А. С., Паносян Г. А. — ХГС, 1981, № 8, с. 1025.
149. Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Казарян П. И. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 8, с. 671.

150. Yamamoto K., Kimura G. — Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 1967, v. 25, № 4, p. 317 — С. А., 1967, v. 67, 11390m.
151. Klages F., Jung H. A. — Chem. Ber., 1965, B98, № 11, S. 3757.
152. Stapp P. R., Drake C. A. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 4, p. 522.
153. Геворкян А. А., Бадинян Ш. О., Манукян А. А. — Арм. хим. ж., 1971, т. 25, № 8, с. 718.
154. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А. — ХГС, 1986, № 9, с. 1286.
155. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 11, с. 2323.
156. Hanschke E. — Chem. Ber., 1955, B88, № 7, S. 1053.
157. Colonge J., Bolsde P. — Bull. Soc. Chim. France, 1956, № 5, p. 824.
158. Авт. свид. 513037 (1976), СССР/Волынский Н. П., Щербакова Л. П., Галперн Г. Д. — Бюлл. изобр. № 17 (1976).
159. Пат. 423304 (1967), Япония/Kimura G., Yamamoto K., Ito S. — С. А., 1967, v. 67, P906721.
160. Anselmi C., Bertl G., Catelani G., Lecce L., Nontl L. — Tetrah., 1977, v. 33, № 17, p. 2271.
161. Stapp P. R. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, № 7, p. 2419.
162. Пат. 3681471 (1972), США/Stapp P. R. — С. А., 1972, v. 77, P125926с.
163. Delaunay J., Lebois A., Riobe O. — Bull. Soc. Chim. France, 1979, № 9—10, Pt 2, p. 547.
164. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 44.
165. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 296.
166. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Ахназарян А. А., Арау-маниян М. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 104.
167. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
168. Пат. 3931236 (1976), США/Holtz H. D., Mahan J. E. — С. А., 1976, v. 84, P105394.
169. Levas M. — Compt. Rend., 1964, v. 258, № 16, p. 4888.
170. Черкасова В. А. — Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений, Л., ЛГУ, 1971, с. 127.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 591—595 (1989 г.)

УДК 542.951.4;547.424.23

СИНТЕЗ ДИАЛЛИЛОВЫХ И ДИПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Э. С. АГАВЕЛЯН, О. С. ЩЕТИНСКАЯ и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 29. VI. 1988

Проведены исследования по разработке удобных способов синтеза ряда аллиловых и пропаргиловых эфиров на базе ненасыщенных 1,4-гликолей в условиях межфазного катализа.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Известно, что моно-, диаллиловые и пропаргиловые эфиры находят широкое применение в различных областях народного хозяйства.