

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.36

4-ГИДРОКСИ-2-МЕТИЛ-1-БУТЕН. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И РЕАКЦИИ.

А. А. ГЕВОРКЯН и П. И. КАЗАРЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 V 1991

В работе предпринята попытка систематизировать имеющуюся к настоящему времени информацию по методам синтеза и химическим превращениям 4-гидрокси-2-метил-1-бутена.

1. Нахождение в природе и синтез 4-гидрокси-2-метил-1-бутена

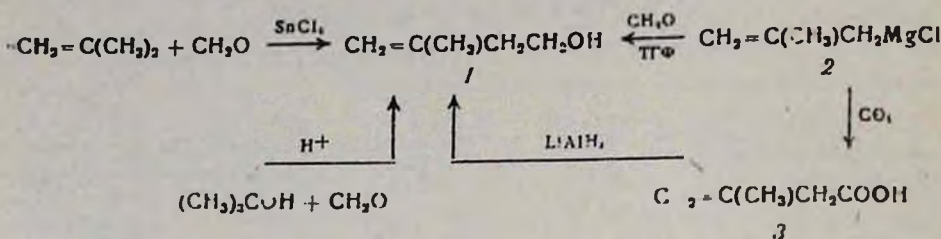
4-Гидрокси-2-метил-1-бутен, метилликарбинол (МАК), известный в литературе также под другими, менее удачными названиями (изо-пропенилэтанол [1], изопентанол),—изопреноидный спирт—привлек внимание исследователей в качестве полупродукта в органическом синтезе лишь в последние 25 лет. Этому способствовало освоение и широкое развитие промышленного синтеза (в том числе в СССР) изопрена из изобутилена по реакции Принса. Одним из побочных продуктов этого производства и является МАК, образующийся при разложении 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) [1].

Ранние данные сводились в основном к так называемому изопентенилпирофосфату, который является промежуточным продуктом в биосинтезе стероидов из уксусной кислоты через мевалоновую кислоту [2]. Метилликарбинол и его ацетат обнаружены также в иланг-иланговом масле [3], применяемом в парфюмерии [4]. Имеются сообщения о том, что МАК обладает слабой ювенильной гормональной активностью [5], применяется в медицине и парфюмерии [6].

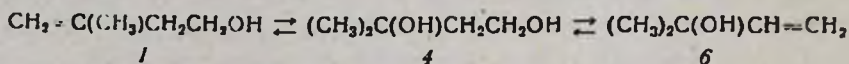
Первые сообщения о получении МАК из доступного химического сырья появились в начале 40-х годов. Было показано, что при взаимодействии изобутилена с параформальдегидом в присутствии SnCl_2 МАК образуется с умеренными выходами [7].

В дальнейшем оказалось, что условия проведения реакции (температура, растворитель, катализатор) существенно влияют на выход спирта I. Так, выход до 92% при конверсии 18% [8] достигается при проведении реакции в тетрахлорэтаноле. Применение хлороформа и метанола повышает эффективность реакции [9]. При замене же катализатора SnCl_4 на SnCl_2 и газообразного формальдегида на его раствор выход МАК достигает 92% [10]. В большинстве случаев [6—12] при получении МАК из изобутилена используют кислотные катализаторы. Однако оказалось, что реакцию можно провести с почти количественным (96%) выходом, вводя в реакционную среду аммиак или амины (рН 7,5—9; 27,5°; 300 ат) [13]. Скорей теоретический,

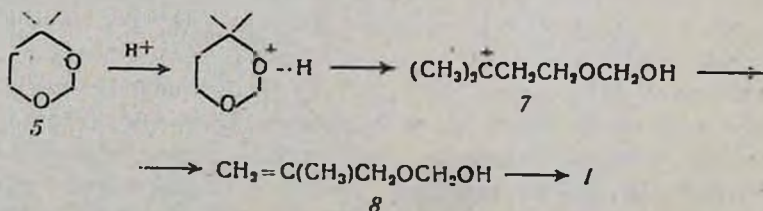
В качестве побочного продукта МАК образуется при взаимодействии трет. бутилового спирта с формальдегидом под влиянием серной кислоты (или катионитов в Н-форме) [16].



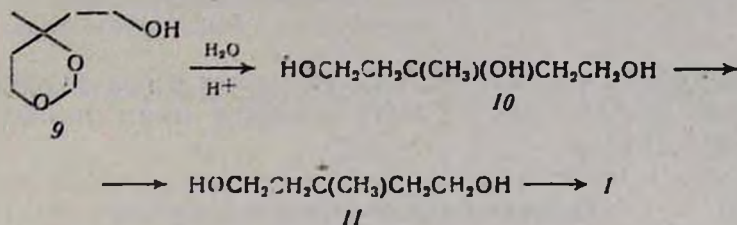
Нагревание диола 4 ($80-100^\circ$) в присутствии алюмосиликатных кальцийфосфатных катализаторов, а также 0,5—1% серной кислоты приводит к образованию смеси двух непредельных спиртов—МАК и диметилвинилкарбинола 6 в соотношении 3:1 [17—19]. При температурах же порядка $20-40^\circ$ дегидратация не имеет места. Высокая температура способствует дегидратации и образованию смеси непредельных спиртов благодаря существованию равновесия [20].



Каталитическое разложение ДМД в основной продукт—изопрен—сопровождается образованием ДМД также и некоторых количеств М⁺ [23]. По-видимому, после гетеролиза третиной связи С—О и генерирования карбокатионоидной частицы 7 происходит ее депротонирование в полуформаль металлалкарбинола 8, которая наряду с другими возможными реакциями (циклизация, гидратация и т. д.) претерпевает фрагментацию [12, 24, 25].

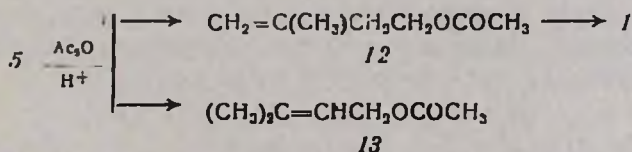


В тех же условиях постепенно увеличивается его количество в т. н. возвратном диоксаве до 17% и при необходимости возможно его выделение приемом азеотропной перегонки [26]. При фрагментации другого производного 1,3-диоксана—4-метил-4-(β-гидроксиэтил)-1,3-диоксана **9**—также образуется МАК [27]. Реакция представляется проходящей по маршруту: триол **10**—карбокатион **11**—карбинол **1**.



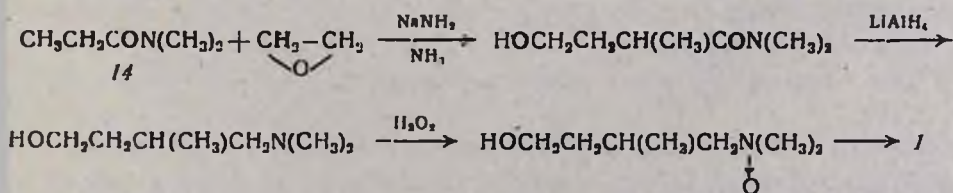
Однако не менее вероятным следует считать и путь, включающий фрагментацию карбокатиона, генерированного непосредственно из диоксана **9**. Существование альтернативного механизма фрагментации диоксана **9** подтверждается данными работы [28]. Согласно этим данным, дегидратация 3-метил-1,3,5-пентатриола **10** в кислой среде в основном приводит к 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирану, но не спирту **1**.

В некоторых случаях источником получения МАК могут служить эфиры органических кислот и, особенно, ацетаты, способные омылиться в спирт **1**. Показано, что ДМД **5** под влиянием каталитических количеств серной кислоты реагирует с уксусным ангидридом, приводя к смеси ацетатов МАК **12** и пренола **13**, с преобладанием первого [29, 30].



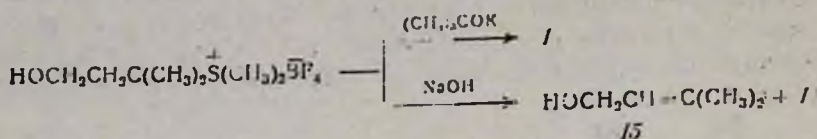
Модифицированный вариант этой реакции фрагментации включает проведение ее в этилацетате, что дает гамму соединений, содержащих также ацетаты **12** и **13** [31].

Интересной трансформации в карбинол **1** подвергается диметилпропионамид **14** [32]. Он при последовательном алкилировании оксидом этилена, восстановлением алюмогидридом лития и фрагментацией по Коулу дает МАК по схеме:



Чисто теоретический интерес представляет региоспецифическое превращение (2-метил-4-гидрокси-2-бутил)-диметилсульфонийборофто-

рида под влиянием трет.бутилата калия (ДМСО, 20°) [9] в карбинол 1, а при использовании в качестве основания едкого натра—в его смесь с прениловым спиртом 15 (соотношение 1:15 ≈ 99:1).



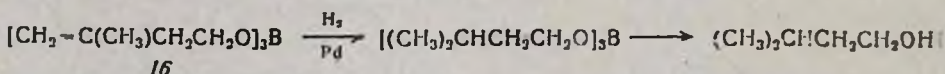
В доминирующих количествах МАК образуется и при кислотно-катализируемой изомеризации 2,2-диметилноксатана (соотношение спиртов 1:15 = 90:10) [33].

2. Реакции 4-гидрокси-2-метил-1-бутена

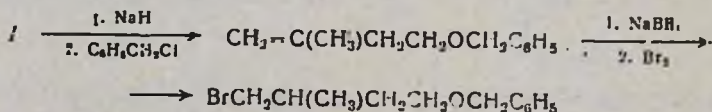
До недавнего времени (примерно к 1980 г.) литература располагала довольно скудной информацией о химических превращениях МАК. Однако в последующий период число работ быстро и значительно возросло. Видимо, объясняется это тем, что МАК является удобным изопреноидным синтоном в синтезе большого числа молекул, используемых при решении задач, имеющих как теоретическое, так и прикладное значение. Ниже дается краткий обзор этих превращений.

2.1. Реакция металикарбинола с участием двойной связи

Простейшая из реакций—гидрирование двойной связи МАК—была проведена лишь в 1978 г. [34]. Эффективным катализатором этого процесса оказался палладий при температуре от 10 до 80°. Однако сам МАК в этих условиях подвергается побочным превращениям, в частности, изомеризуется в карбонильные соединения. Количественные выходы изоамилового спирта достигаются при введении в реакцию карбинола МАК в виде борного эфира 16.



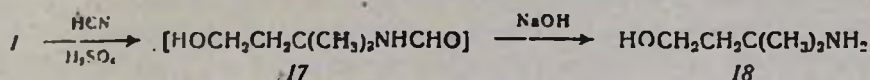
Введение же в реакционную смесь небольших количеств аминов позволяет использовать непосредственно МАК без перевода его в эфиры [35]. Прямое присоединение галогеноводородов, приводящее к трет. галогенидам, описано только для хлористого водорода [32]. Бромистый водород присоединен к МАК (с защищенной гидроксильной группой) путем последовательных реакций гидробромирования и бромирования, соответственно [36].



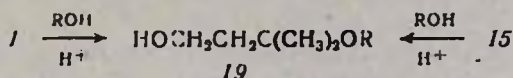
Аналогичная реакция описана А. М. Моисеенковым и сотр. [37] для 4-(α-тетрагидропиранилокси)-2-метилбутена-1. Выбор столь длинного пути получения этих бромидов обусловлен тем, что сам бромистый

водород охотнее реагирует по полярному механизму, чем по правилу Хараша.

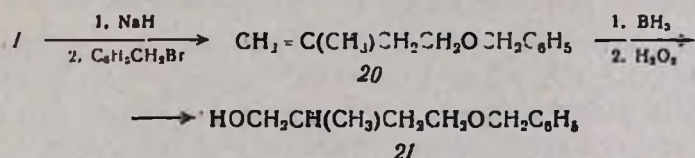
Взаимодействие МАК с цианистым водородом осуществляется в присутствии серной кислоты и приводит к продукту N-алкилирования цианистого водорода (реакция Риттера). Обработка промежуточного соединения 17 50% водной щелочью дает с высокими выходами аминоспирт 18 [38], применяемый для получения 3,5-дихлорбензамида, обладающего гербицидной активностью.



Присоединение спиртов по двойной связи МАК в присутствии кислот приводит к моноэфирам 2-метил-2,4-бутандиола 19 [39]. Из них метиловый эфир оказался очень эффективным растворителем [40]. К тем же продуктам приводит пренол 15.



Хорошо исследованными реакциями являются гидратация и дегидратация МАК. В обычных условиях (разбавленные растворы кислот) присоединение воды к МАК идет довольно гладко и приводит к образованию 2,4-дигидрокси-2-метилбутана с высокими выходами [19, 41, 42]. Присоединение воды к МАК против правила Марковникова также реализовано. С этой целью его эфиры (в частности, бензиловый эфир) последовательно гидроборируют и окисляют пероксидом водорода, получая спирт 21 [43].

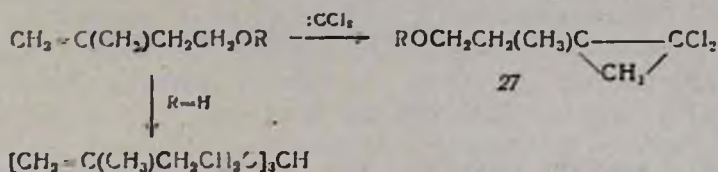


По этой схеме получены (R)- и (S)-4-бензилокси-2-метилбутанали, пригодные для получения биоактивных препаратов.

Особое внимание исследователей сконцентрировано на проблемах дегидратации МАК. В качестве катализаторов предложен целый ряд соединений: алюмосиликаты, фосфат кальция, фосфорная кислота на носителях, водные солевые растворы, кислоты Льюиса, оксиды железа, фосфора, фосфат церия [10, 18, 23, 44—56]. При этом получается изопрен исключительно высокой чистоты (99,9%) [47, 48]. Для получения изопрена можно использовать также простые эфиры МАК (при 150—230°, давление), которые легко получаются алкоголизом (чаще метанолизом) ДМД [57].

Взаимодействие МАК и его эфиров с хлором при 0—20° обычно приводит к смеси продуктов аддитивного и заместительного хлорирования [58]. Бромирование же их приводит к аддуктам 22 с высокими выходами (до 85%) [58, 59]. Дегидробромирование дибромидов 22,

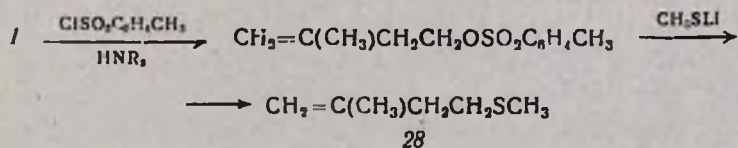
межфазного катализа, образуя производные дихлорциклопропана 27 с выходами до 80% [62]. При этом одновременно происходит омыление сложноэфирной функции, а сам МАК, помимо циклоалкилирования, частично дает реакцию и по гидроксильной группе.



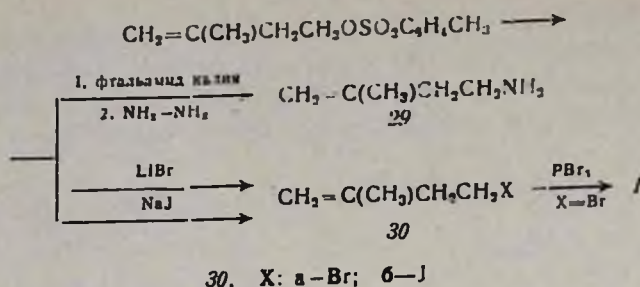
2.2. Реакции МАК с участием гидроксильной группы

Реакции с участием гидроксильной группы МАК подразделяются на два типа: по связи О—Н и по С—О. Обе реакции находят широкое применение для введения 2-метил-1-бутен-4-ильной группировки в молекулу.

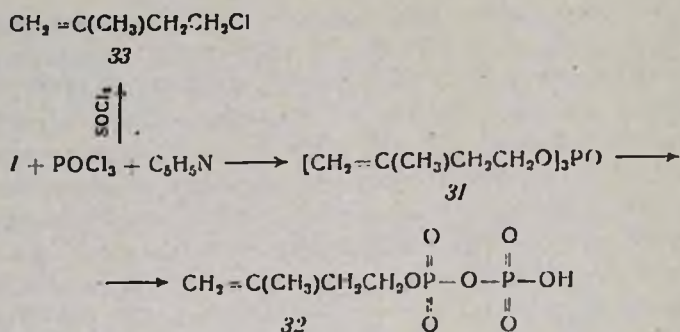
Простые эфиры МАК получены взаимодействием с галогенидами в присутствии едкого кали [60] или обработкой метилкарбинола хлористым бензилом в ТГФ [36] или бутилбромидом [63] в присутствии гидрида натрия. В качестве конденсирующего агента используют также триэтиламин [63]. Следует отметить, что получение сложных эфиров МАК изучено лучше, что, очевидно, обусловлено практической значимостью образующихся продуктов. Этерификацию проводят несколькими способами. Наиболее применимо взаимодействие с хлорангидридами кислот в присутствии акцептора хлористого водорода (обычно пиридин) [62—72]. Чаще остальных применяют *n*-толуолсульфохлорид, т. к. тозилатная группа является хорошим нуклеофугом и позволяет достаточно легко транспортировать углеводородный фрагмент МАК в различные молекулы [64, 65, 67, 68]. Проиллюстрируем это на примере синтеза одного из главных компонентов метки территории обитания красной лисицы [67]—2-метил-4-метилтио-1-бутена 28. Последний с выходом 76% получается при действии на тозилат МАК литийдиметилсульфидом.



Кроме того, тозилат МАК используют для получения аминопроизводного 29 по реакции Габриэля [65], а также 4-галоген-2-метил-1-бутенов 30, действуя бромистым литием или йодистым натрием в биполярных апротонных растворителях [66, 72, 73].



Бромид 30 а является полупродуктом для синтеза бревикамина—феромона одного из видов насекомых. Получение бромпроизводного 30а с выходом до 60% осуществлено также прямым взаимодействием МАК с трехбромистым фосфором в присутствии пиридина [73—75]. В аналогичных условиях оксихлорид фосфора приводит к фосфату МАК 31 [76], который использован для разработки улучшенного метода получения изопентенилпирофосфата 32 [77].



Хлористый тионил же с МАК приводит либо к смеси продуктов [78] (в том числе циклоалкилирования), либо образует 2-метил-4-хлор-1-бутен 33 с умеренным (49%) выходом [79].

Для ацилирования МАК применяют также кислоты [80, 81] или ангидриды кислот [18, 61]. Процесс катализируется соответственно кислотными (серная кислота, TsOH) или основными (пиридин) агентами. Вполне приемлемым путем получения сложных эфиров МАК является реакция перэтерификации. Таким способом был получен диэфир фталевой кислоты, обладающий пластифицирующими свойствами [82], метилкарбинилсалицилат [62], а также соответствующий эфир ацетоуксусной кислоты [62]. Причем в последнем случае необходимости в применении катализатора не имеется. Ацетат МАК был также получен его взаимодействием с кетоном (выход 85%) [62].

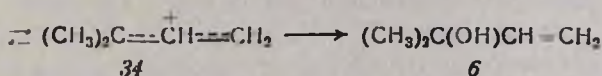
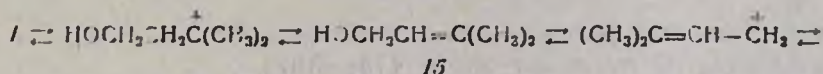
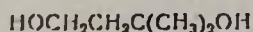
С препаративной точки зрения интересна реакция МАК с трет. бутилдиметилхлорсиланом. Трет. бутилсилиловый эфир, образующийся с выходом 90%, является промежуточным соединением для получения смеси трет. бутилметилсилиловых эфиров 11-цис-20, 14-ретроретинила, 11-цис-ретинола и 11-цис-13-цис-ретинола [83].

2.3. Изомеризация

Изомеризация является одной из интересных и практически важных реакций МАК. Она положена в основу промышленного способа получения диметилвинилкарбинола 6 (ДМВК)—важного полу-продукта в синтезе витаминов [84]. Изомеризацию возможно осуществить в присутствии как минеральных [84], так и органических [86, 87] кислот—серной, шавелевой, молочной, муравьиной, хлоруксусной, TsOH и т. д. При этом выходы ДМВК достигают 87%.

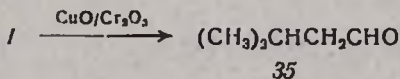
Наиболее детальное рассмотрение принципиальной технологической схемы процесса изомеризации, равно как и его химизма, приводится в работе С. К. Огородникова и Ю. М. Блажина [20]. Авторами представляется, что под влиянием кислоты из МАК образуется аллильный мезомерный карбокатион 34, который, стабилизируясь нуклеофилом, образует равновесную смесь аллиловых спиртов 1, 15, 6 и 2,4-дигидрокси-2-метилбутана 4.

Значительная разница в температурах кипения позволяет более низкокипящий продукт—ДМВК—выделить перегонкой.



Кроме того, показано, что, применяя в качестве катализаторов карбанионы [88, 89], палладий [90—92], эфиры борной кислоты [93, 94], основания [95, 16], или при простом нагревании [96] изомеризацию карбинола 1 (его ацетата или эфира борной кислоты) можно остановить на стадии образования диметилаллилового спирта 15 (или его сложных эфиров). Термическая (равно как и катализируемая основаниями) изомеризация МАК в пренол 15 (R=H) свидетельствует о большой термодинамической устойчивости последнего.

В некоторой степени неожиданной представляется изомеризация МАК в изовалериановый альдегид 35, осуществляемая в жидкой фазе в присутствии оксидных катализаторов (оксиды меди, хрома, цинка) [97, 98].

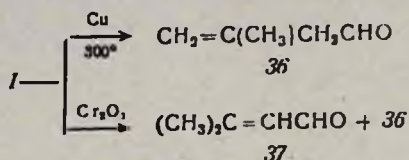


В связи с этим следует полагать, что изовалериановый альдегид, идентифицированный в смеси карбонильных соединений, получающихся при кислотно-каталитическом разложении ДМД, образуется по аналогичной схеме [99].

Описано образование другого карбонильного соединения—метил-изопропилкетона, который также образуется в ходе разложения МАК в изопрен [100]. Вероятней всего, образование метилизопропилкетона происходит в результате гидратации изопрена. Это подтверждается данными работы [101], согласно которым, метилизопропилкетон с хорошим выходом получается из изопрена. Альтернативный путь—изомеризацию изовалерианового альдегида [102]—следует исключить, т. к. количество последнего в этом процессе слишком мало для того, чтобы он мог так легко изомеризоваться в метил-изопропилкетон.

2.4. Окисление

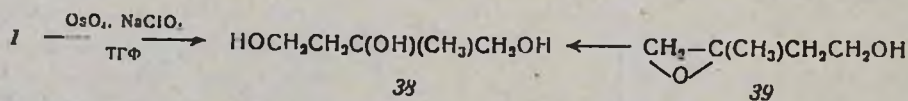
Окисление по карбинольному углероду МАК приводит к образованию изопропенилацетальдегида 36 [103]. Процесс, проводимый под влиянием порошка меди при 300°, точнее было назвать дегидрированием.



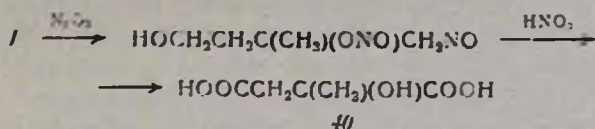
Показано, что если реакцию проводить в присутствии кислорода, выход альдегида 36 достигает 76,7% [104—107].

При жидкофазном окислении (хромовый ангидрид, нанесенный на амберлит, 50°) образуется смесь альдегида 36 и метилакролеина 37 в почти эквимольном соотношении. Видимо, в условиях реакции легко происходит изомеризация изопропенилацетальдегида 36 в диметилакролеин [107—109]. К аналогичным результатам приводит и окисление пиридинхлорхроматом [110], согласно которому, изопропенилацетальдегид 36 образуется даже без примеси диметилакролеина. Действительно, повторение реакции в условиях [111] показало, что в самом деле образуется смесь альдегидов с преобладанием диметилакролеина.

Если же окисление МАК проводить перхлоратом натрия в водном ТГФ в присутствии оксида осмия, то затрагивается только двойная связь карбинола 1 [112]. Образующийся триол 38 используется в качестве промежуточного соединения в синтезе природного витамина Е. Триол 38 получен также при гидратации 4-гидрокси-2-метил-1,2-эпоксибутана 39 при помощи смолы А 26 в CO_2^{-2} -форме [113].

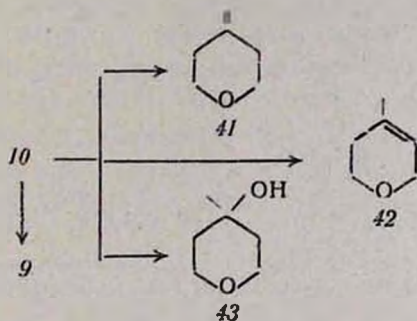
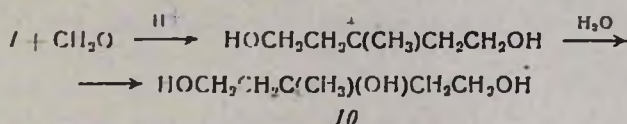


Неселективное, глубокое окисление, затрагивающее карбинольный углерод и двойную связь, наблюдается при взаимодействии МАК последовательно с оксидами азота и конц. азотной кислотой. При этом с выходом 85% образуется лимонно-яблочная кислота 40 [114].



2.5. Реакция с карбонильными соединениями

Реакция МАК с карбонильными соединениями известна с 1964 г. [115]. При этом взаимодействие МАК с формальдегидом представляется как обычная реакция Принса: формальдегид протонируется и происходит электрофильное присоединение «гидроксиметильного» карбокатиона по двойной связи МАК, зарождается новый карбокатион, который стабилизируется реакцией с водой. Аналогичная схема образования 1,3,5-тригидрокси-3-метилпентана *10* описана раньше, исходя из изобутилена, однако образование МАК в ней не установлено [116].



Предполагалось [115], что дегидратация триола *10* приводит к производным пирана *41-43*, а взаимодействие с формальдегидом — к производному 1,3-диоксана *9*. При всей логичности предлагаемый механизм нельзя считать полностью достоверным, т. к. он не имеет экспериментального обоснования.

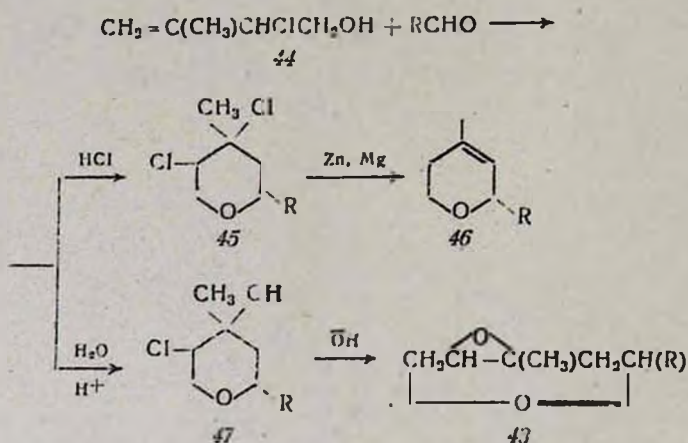
В этом отношении ценную информацию несет работа [117], авторы которой показали, что взаимодействие газообразного формальдегида с тщательно высушенным МАК (ИКС контроль) начинается стадией образования полуформала МАК *8*. Далее последний дает тетрагидропиранильный карбокатион, стабилизирующийся либо депротонированием (образованием соединений *41* и *42*), либо присоединением гидроксила (соединение *43*).

Один из интереснейших этапов в химии МАК начинается с 1976 г., когда появились сообщения [118, 119] о взаимодействии МАК с альдегидами и кетонами в присутствии минеральных кислот — TsOH и HCl — приводящем к образованию производных ди- и тетрагидропирана. Образование указанных соединений, как и в работе [117], объясняется генерированием промежуточного тетрагидропиранильного

карбокатиона, стабилизирующегося депротонированием или присоединением аниона (хлор или гидроксид) [118, 120—122].

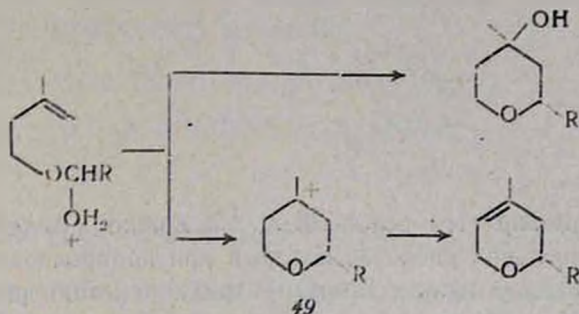
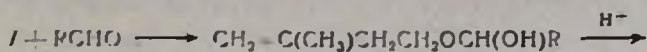
Практическая ценность реакции МАК с альдегидами и кетонами заключается в том, что многие из синтезированных производных ди- и тетрагидропирана оказались душистыми веществами [123—132].

Показано, что в эту же реакцию можно вместо альдегидов вводить ацетали [133, 134] или оксиды терпенов [135, 136]. Вероятней всего, в последнем случае реакции оксиранов с МАК предшествует их изомеризация в альдегиды. С другой стороны, если в реакцию хлоралкилирования с альдегидами вводить 3-хлорпроизводное МАК 44 и образующиеся 3,4-дихлортetraгидропираны 45 подвергать дегалогенированию, высокорегioseлективно образуются производные 3,6-дигидро-2H-пирана 46 [137]. Модификация условий проведения реакции (50% H_2SO_4 вместо HCl) приводит к тетрагидропиранолам 47, которые обработкой щелочью легко дают оксираны тетрагидропиранового ряда 48 [138].



Эти исследования в области химии ди- и тетрагидропиранов позволили сделать некоторые выводы относительно механизма реакции циклоалкилирования. Было замечено, что депротонирование промежуточного тетрагидропиранильного карбокатиона 49 протекает региоселективно в пользу 5,6-дигидропиранов [134]. Установлено, что при циклоалкилировании наиболее объемистые заместители положений 2-, 3- и 6- (но не 4-) образующегося тетрагидропиранового цикла предпочтительно фиксируются экваториальными связями [138]. С другой стороны, согласно [117], для получения тетрагидропиранолов необходимо использовать большой избыток водного раствора кислоты (катализатора). Однако установлено, что эквимольная смесь МАК и альдегида в присутствии каталитических количеств кислоты приводит к тетрагидропирансам с высокими выходами (до 80—85%). Это возможно, если допустить, что полуацетальная гидроксильная группа после протонирования не выделяется в виде воды, а перетягивается будущим тетрагидропиранильным карбокатионным центром. Если

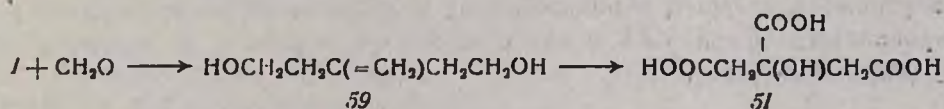
же образуется тетрагидропиранильный карбокатион, то он скорее депротонируется, чем присоединяет анион (гидроксид) [139].



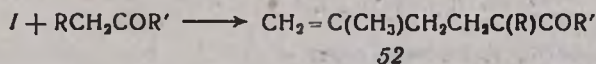
Исходя из этих данных, видимо, можно предполагать, что предлагаемый ранее механизм, включающий реакцию активированного альдегида по двойной связи МАК [115, 116], не реализуется вовсе.

Заслуживает особого внимания недавнее сообщение о возможности проведения циклоалкилирования МАК карбонильными соединениями даже в присутствии нейтральных и щелочных агентов [140].

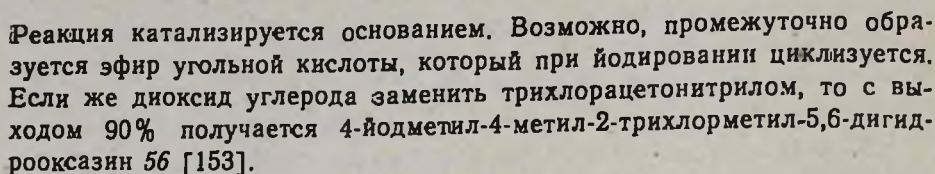
Кроме того, известно, что в зависимости от условий проведения реакции карбонильный электрофил может атаковать непосредственно двойную связь МАК [141—146]. Поиск условий реализации этого направления реакции обусловлен тем, что один из продуктов—3-метилтен-1,5-пентадиол 50—является исходным соединением для синтеза лимонной кислоты 51 [141].



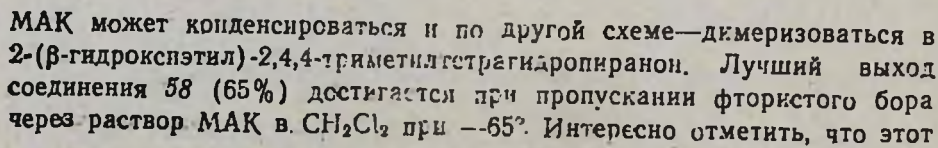
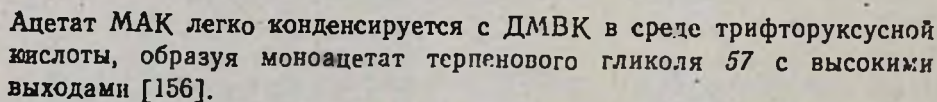
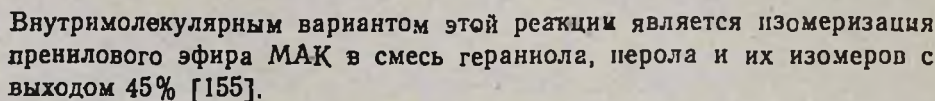
Интересное направление реакции МАК с кетонами, в частности с ацетоном, замечено при нагревании смеси последних до 300° и давлении 220 ат [147—149]. При этом образуются алкеноны 52 с выходами 48—72%.



МАК карбонируется в присутствии карбонил металлов с образованием либо 2-гидрокси-4-метилтетрагидропирана 53, либо 1,5-дигидрокси-3-метилпентана 54 с выходами до 82% [150, 151]. Аналогичная реакция с йодом в сочетании с диоксидом углерода приводит к 4-йодметил-4-метил-1,3-диоксанону-2 55 [113, 152].

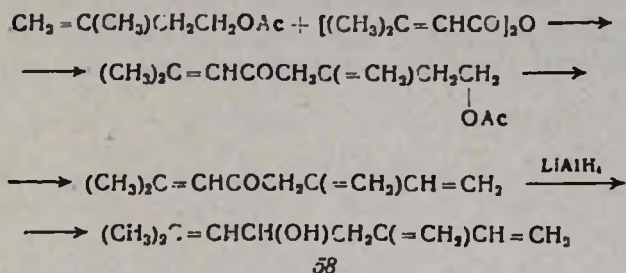


Как уже не раз указывалось выше, изопреноидное строение МАК часто обуславливает его использование в ряде реакций с целью введения C_5 -фрагмента. Таким синтезом, в частности, является конденсация сложных эфиров МАК с галогенидами пренила, проводимая в присутствии кислот Льюиса при $-10 \div -15^\circ$ [154].

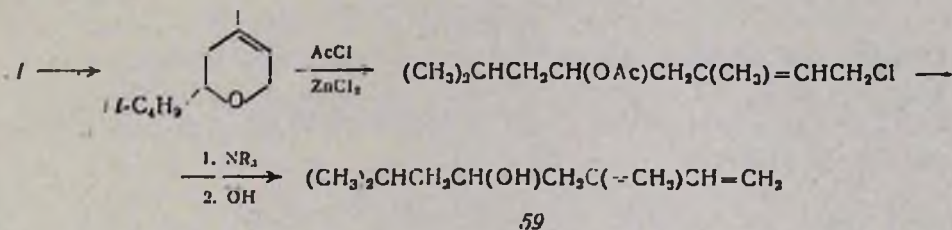


тип трансформации МАК является общим для всех γ -алкилзамещенных аллилкарбинолов.

Имеется ряд способов получения феромонов короедов [157—160], среди которых наиболее удачным следует считать синтез, основанный на ацилировании МАК [161]. Таким способом удалось получить ипсидиенол 58 (d, 1-мирценол) по схеме:



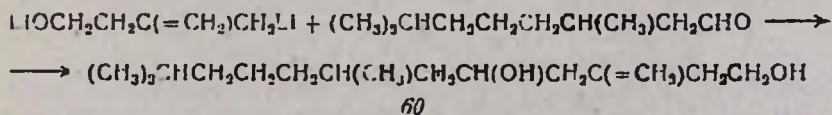
Исходя из МАК осуществлен также синтез ипсенола 59—другого важного компонента жука-короеда *ips confusus*. Схема включает циклоалкилирование МАК, расщепление образующегося 2-изобутил-3,6-дигидропирана хлористым ацетилом и разложение полученного хлор-ацетата после его четвертизации третичным амином [162].



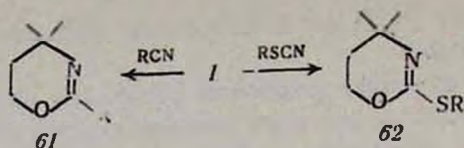
По аналогичной схеме можно получить ипсенол, используя вместо МАК его хлорпроизводное 44 [137].

Комплекс бутиллития и тетраметилэтилиденамина при -78° реагирует с МАК с образованием дилитиевого производного, легко алкилируемого аллилгалогенидами. Так, с пренилбромидом образуется изомер гераниола, а с геранил- или нерилгалогенидами—соответствующие фарнезилловые спирты [163] с выходами до 70%.

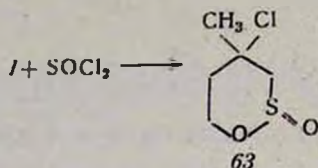
Если в аналогичной реакции вместо галогенидов использовать альдегид, получается диол 60, который служит полупродуктом для синтеза метил-(2Е, 4Е)-3,7,11-триметилдодека-2,4-диеноата—регулятора роста насекомых [164].



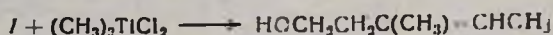
МАК исключительно легко вступает в реакцию Риттера, образуя с нитредами 2-алкил-4,4-дичетил-5,6-дигидро-1,3-оксазины 61, а с роданидами—соответствующие 2-алкилтиооксазины 62 [165, 166].



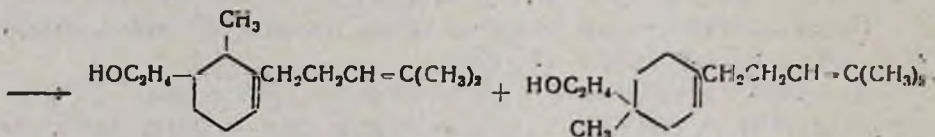
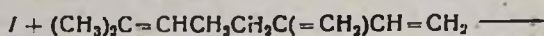
Интересная реакция МАК была обнаружена при попытке получения соответствующего хлорпроизводного действием на него (в общем случае на аллилкарбинолы) хлористого тионила—основным продуктом реакции (50%) оказался циклический эфир 63 [77].



Недавно была описана реакция аллилкарбинола, синтетическое значение которой, видимо, трудно переоценить. Оказалось, что аллилкарбинолы при взаимодействии с диметилдихлортитаном обменивают δ -атом водорода на метильную группу с образованием Е-3-метил-2-пентенола-5 стереоспецифично [167].



Однако для реакции еще не найдены оптимальные условия. Например, из МАК Е-3-метил-2-пентен-5-ол образуется с выходом всего лишь 6%. При нагревании до 225° с мирценом МАК выступает в роли диенофила [168].



Этот синтез был использован для получения исходного полупродукта с целью доказательства строения нанаймоала—сесквитерпена, выделенного из моллюсков.

МАК и его ацетат использованы для получения полимеров этилена и винилацетата. Однако в эту реакцию МАК вовлекается с большим трудом [169, 170].

ЛИТЕРАТУРА

1. Огородников С. К., Идлис Г. С. — Производство изопрена. Л., Химия, 1973, 294 с.
2. Гудман М., Морхауз Ф. — Органические молекулы в действии. М., Мир, 1977, с. 154.
3. Navés Y. R. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, № 3, p. 886.
4. Братус И. Н. — Химия душистых веществ. М., Пищ. пром., 1979.
5. Levinson H. Z. — Riv. Parassitol., 1966, v. 27, № 1, p. 47.

6. Пат. 49-3506 (1974), Яп./Кё С., Ясуи А. — РЖХим., 1974, 20Н32.
7. Arundal E., Mikeska L. A. — Chem. Revs., 1952, v. 51, № 3, p. 505.
8. Пат. 1556915 (1967), Фр./British Petroleum Co LTD. — С. А., 1970, v. 72, 31213.
9. Пат. 122839 (1971), Англ./Chambers M., Aston G., Henry R., Forster G. — РЖХим., 1972, 1Н31.
10. Пат. 1205397 (1970), Брит./Foster G., Johnson P. — С. А., 1970, v. 73, 131809.
11. Авт. свид. 681059 (1978), СССР/Закошанский В. М., Блажин Ю. М., Гуфрейн Н. С., Идлис Г. С., Огородников С. К., Тимофеев Г. Т. — Бюлл. изобр., 1979, № 3.
12. Тренке К. М., Немцов М. С. — ЖПХ, 1963, т. 36, вып. 7, с. 1595.
13. Пат. 1279014 (1972), ФРГ/Muller H., Overwien H., Pommer H. — РЖ хим., 1973, 14Н33.
14. Kinnel R. B., Molloy A. B., Grahame D. W., Harding K. E. — Org. prep. Proced. Int., 1972, v. 4, № 1, p. 27.
15. Eggerer H., Lynen F. — Ann. Chem., 1960, Bd. 630, S. 58.
16. Пат. 3890404 (1975), США/Такаги К., Матсуда Т. — РЖХим., 1976, 6Н, 16П.
17. Фрейдлин Л. Х., Шарф В. В., Самохвалов Г. И., Миропольская М. А., Привалова И. М., Янатовский М. Ц. — Нефтехимия, 1963, т. 3, № 1, с. 104.
18. Авт. свид. 156948 (1963), СССР/Шарф В. В., Фрейдлин Л. Х., Самохвалов Г. И., Миропольская М. А., Привалова И. М., Янатовский М. Ц. — Бюлл. изобр., 1963, т. 17, № 18.
19. Шарф В. В., Фрейдлин Л. Х., Герман Е. Н., Опарина Г. К., Хейфиц В. И. — Нефтехимия, 1965, т. 5, № 3, с. 368.
20. Тренке К. М., Немцов М. С., Киселева М. М. — ЖОрХ, 1969, т. 5, № 2, с. 247.
21. Огородников С. К., Блажин Ю. М. — Химическая промышленность, 1974, № 2, с. 87.
22. Боткина С. С., Ганкин В. Ю., Рубинштейн Э. И., Сеницын А. В., Скоп С. Л., Сухобокова В. Я., Федулова Л. В., Федченко Г. С. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 12, с. 2721.
23. Hellin M., Davidson M., Lumbroso D., Coussemant F. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, № 4, p. 800.
24. Fischer W., Crob C. A. — Tetrah. Lett., 1975, v. 41, p. 3547.
25. Yadav J. S., Chawla H. P. S., Sukh D. — Tetrah. Lett., 1977, p. 201.
26. Шарф В. В., Герман Е. Н., Фрейдлин Л. Х., Опарина Г. К., Хейфец В. И. — ЖВХО, 1964, т. 9, № 6, с. 698.
27. Закошанский В. М., Блажин Ю. М., Идлис Г. С., Огородников С. К. — ЖОрХ, 1978, т. 14, вып. 7, с. 1359.
28. Слюнина В. М., Шапиро А. Л. — Шебекино, 1984, 11 с., Деп. в ЦНИИТЭ Нефтехим., 1984, № 95нх-84 деп.
29. Аносов В. И., Савостин А. М., Пинес В. Т., Милюткина В. П., Миропольская М. А., Федотова Н. Н., Самохвалов Г. И. — ЖОХ, т. 31, вып. 4, с. 1154.
30. Mignot L., Lerer M. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, p. 4172.
31. Рахманкулов И. Л., Кантор Е. А., Рахманкулов Д. Л. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 6, с. 1367.
32. Szwarc W., Stoplanka M., Winkler D. — Angev. Chem., 1971, Bd. 83, № 22, p. 934.
33. Портнягин Ю. М., Павель Т. М. — ЖОрХ, 1973, т. 9, вып. 5, с. 890.
34. Пат. 52-139007 (1977), Яп./Кё С., Танака Х. — РЖХим., 1978, 18Н, 27П.
35. Пат. 52-139006 (1977), Яп./Танака Х., Кё С. — РЖХим., 1978, 17Н, 27П.
36. Szozki S., Shiono M., Fujita J. — Synthesis, 1933, № 10, p. 84.
37. Веселовский В. В., Котенкова В. А., Моисенков А. М. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1989, № 10, с. 2296.
38. Пат. 2200108 (1972), ФРГ/Pander H. J. — С. А., 1973, v. 79, 915*1.
39. Пат. 48-112192 (1982), Яп./Кё С., Танака Х. — РЖХим., 1984, 15Н, 40.
40. Кё С., Танака Х. — J. Synth. Org. Chem. Jap., 1977, v. 35, № 10, p. 63 — РЖХим., 1978, 9Н, 37.
41. Пат. 2029510 (1978), ФРГ/Muller H., Stueblinger A. — С. А., 1972, v. 76, 53932.

42. Рябова Р. С., Осипова Г. Ф., Винитин М. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1988, № 5, с. 1016.
43. VanMiddlesworth F., Wang J. F., Zhou B., Di Tullio D., Sih C. J. — Tetrah. lett., 1985, v. 26, № 8, p. 961.
44. Пат. 2048309 (1970), ФРГ/Stuebinger A., Muller H., Overwien H. — С. А., 1972, v. 77, 35971.
45. Кё С., Танака Х. — J. Synth. Org. Chem. Jap., 1977, v. 35, № 10, p. 863, — РЖХим., 1978, 9Н39.
46. Пат. 2031900 (1970), ФРГ/Muller H., Koerning W., Koehl H. — С. А., 1972, v. 76, 114489.
47. Пат. 2031921 (1970), ФРГ/Muller H. — С. А., 1972, v. 77, 115705.
48. Пат. 2116948 (1971), ФРГ/Muller H. — С. А., 1973, v. 78, 31159.
49. Пат. 83238 (1971), ГДР/Stuebinger A., Muller H., Overwien H. — РЖХим., 1972, 4Н12П.
50. Пат. 3809727 (1974), США/Johnson M., Kuper D. — РЖХим., 1975, 4Н, 6П
51. Пат. 2031900 (1979), ФРГ/Muller H., Korning W., Kohl H. — РЖХим., 1979, 22Н, 11П.
52. Пат. 2061803 (1979), ФРГ/Muller H. — РЖХим., 1980, 4Н, 16.
53. Фрейдлин Л. Х., Шарф В. В., Абидов М. А. — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 609.
54. Пат. 4053536 (1977), США/Hughes W. B. — РЖХим., 1978, 11Н7.
55. Пат. 452478 (1977), США/Hawkins H. M. — РЖХим., 1978, 11Н6.
56. Пат. 2504151 (1976), ФРГ/Mueller H. — РЖХим., 1977, 14Н, 7.
57. Сафаров М. Г., Исагулянц В. И., Сафарова В. Г. — Каталитический синтез и превращения гетероциклических соединений. Рига, Зиганте, 1976, с. 225.
58. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 24.
59. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 10, с. 636.
60. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 490.
61. Пат. 4560791 (1985), США/Evers W. J., Slorck G., Moosherjee B. D. — РЖХим., 1986, № 23, Р7С6П.
62. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 996.
63. Julia M., Schmitz C. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1986, № 7—8, p. 637.
64. Servis K. L., Roberts J. D. — J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 6, p. 1331.
65. Nelson J. L., Sidney M. H., Folka S., Ruth J. S. — Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 1968, v. 59, № 1, p. 15; С. А., 1968, v. 68, 96085.
66. Trost C. M., Kunz R. A. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 21, p. 7152.
67. Wilson S. R., Cormack M., Novotny M., Jorgenson J. W., Whitten W. K. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 24, p. 4675.
68. Kits J., Kokta L., Bucina I. — Proc. Symp., Vienna, 1966, p. 267; С. А., 1968, v. 67, 95085.
69. Guttet E., Julie S. — Synth. Comm., 1981, v. 11, № 9, p. 697.
70. Sundt E., Winter M. — Helv. Chim. acta, 1962, v. 45, p. 2212; С. А., 1963, v. 58, p. 3830.
71. Louis M., Moise L. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, № 11, p. 3262.
72. Maercker A., Weber K. — Ann. Chem., 1972, B. 766, S. 43.
73. Gerlach H., Kunzler P. — Helv. Chim. acta, 1977, B. 60, № 2, S. 638.
74. Sum P. E., Weller L. — Can. J. Chem., 1979, v. 57, № 12, p. 1475.
75. Ikan R., Marcus A., Bergmann E. D. — Isr. J. Chem., 1971, v. 9, № 2, p. 259.
76. Chesterton C. J., Kekwick R. G. O. — Arch. Biochem. Biophys., 1968, v. 125, № 1, p. 76.
77. Donniger C., Poplak G. — Biochem. J., 1967, v. 105, № 2, p. 545.
78. Dhami K. S. — Chem. Ind., 1968, № 30, p. 1104.
79. Grob C. A., Wander A. — Helv. Chim. acta, 1979, B. 62, № 6, S. 1854.
80. Пат. 2015709 (1970), ФРГ/Muller H. — С. А., 1972, v. 76, 13849.

81. Пат. 3429720 (1986), ФРГ/*Stegfried B., Klaus B.* — РЖХим., 1986, № 24, p. 728.
82. *Gabel M., Leres M.* — *Chim. Ind. Genie Chim.*, 1969, p. 101. № 11. p. 1458; С. А. 1969, v. 71, 70221.
83. *Sueiras J., Okamura W.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, № 20, p. 6255.
84. Огородников С. К., Идлис Г. С. — Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 16.
85. Авт. свид. 181090 (1964), СССР/Тренке К. М., Немцов М. С., Огородников С. К. — Бюлл. изобр., 1988, № 9.
86. Пат. 1925197 (1970), ФРГ/*Muller H.* — С. А., 1972, v. 77, 47879.
87. Пат. 205643 (1970), ФРГ/*Muller H.* — РЖХим., 1979, 7Н16П.
88. Пат. 15'4968 (1968), Фр./*Badische Anilin und Soda Fabric A.-G.* — С. А., 1971, v. 71, 63102.
89. Пат. 1643709 (1967), ФРГ/*Pommer H., Mueller H., Mangold D.* — С. А., 1971, v. 75, 80096.
90. Пат. 1901709 (1976), ФРГ/*Overwien H., Mueller H.* — РЖХим., 1976, 24Н, 36П.
91. Пат. 4219683 (1980), США/*Wu J.* — РЖХим., 1981, 9Н21П.
92. Пат. 2751766 (1979), ФРГ/*Rebafka W.* — РЖХим., 1980, 22Н17П.
93. Пат. 4122291 (1978), США/*Kyo S., Renge T., Tanaka H.* — РЖХим., 1979, 15Н, 31П.
94. Пат. 51-6790 (1977), Яп./*Кё С., Рэнгэ С., Танака Х.* — РЖХим., 1978, 22Н, 31П.
95. Пат. 54-95502 (1979), Яп./*Сигёси Я., Йосида Я., Нодзаки Т.* — РЖХим., 1980, 12 Н, 20 П.
96. Пат. 4117247 (1978), США/*Мори Ф., Омура Дж., Нишида Т., Итои К.* — РЖХим., 1979, 9 О, 366 П.
97. Пат. 55-2636 (1980) Яп./*Кё С., Ямамото Ф.* — РЖХим., 1980, 21Н, 24П.
98. Пат. 58-56910 (1984), Яп./*Йосимура Н., Токинина Я.* — РЖХим., 1985, 20 Н, 41 П.
99. Милькина Т. Н., Кузнецова Е. В., Моржакова Т. М., Тараненко С. А., Кудимова Л. М., Баталин О. Е. — Нефтехимия, 1984, т. 24, № 6, с. 822.
100. Белянская Э. И., Захарова Н. В., Лиакумович А. Г., Мичуров Ю. И., Иванова К. П. — Кинетические закономерности реакции гидратации 2-метилбутен-1-ола-3. В сб.: Достижения науки—нефтехим. произ.-вам. Уфа, 1975, с. 98.
101. Авт. свид. 791733 (1979), СССР/Крюков С. И., Иродов А. В., Смирнов В. А., Рыбаков В. А., Денисевич Л. Н. — Бюлл. изобр., 1980, № 48.
102. Пат. 48-34728 (1973), Яп./*Нома С., Ясуи А.* — РЖХим., 1974, 14 Н, 54 П.
103. *Houben-Weyl* — *Methoden Der Organischen Chemie*. Stuttgart, 1960, B. 7, T4 S. 169.
104. Пат. 8220808 (1984), Фр./*Константины М., Круменакер Л.* — РЖХим., 1985, 13 Н, 46 П.
105. Пат. 4110403 (1978), США/*Ичикава Дж., Кобаяшо О., Сома К., Наручи Т., Яманака Дж., Сузуки Н.* — РЖХим., 1979, 11 Н, 41 П.
106. Пат. 2331378 (1975), ФРГ/*Hoffmann W., Raust J., Frannberg K.* — РЖХим., 1975, 19Р392П.
107. Пат. 2715209 (1978), ФРГ/*Dudeck Ch., Dien H., Brunmuller F.* — РЖХим., 1979, 20Н35П.
108. *Calneill G., Cardillo G., Sandri S., Orena M.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 98, № 21, p. 6737.
109. Пат. 2 41976 (1980), Ф. Г./*Meller H., Gutz N.* — РЖХим., 1981, 2Н36П.
110. *Brown H. C., Jadhav P. K.* — *Tetrah. Lett.*, 1984, v. 23, № 12, p. 1215.
111. Минасян Т. Т., Бадальян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1972, т. 32, № 7, с. 542.
112. *Barner R., Schmid M.* — *Helv. Chim. Acta*, 1969, L. 62, № 7. S. 2384.
113. *Bongini A., Cardillo G., Orena M., Porzia G., Sandri S.* — *J. Org. Chem.*, 1982, v. 47, № 24, p. 4626.
114. *Wilkes J. B., Wall R. G.* — *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, № 2, p. 247.
115. *Davidson M., Pare G., Belguise K., Hellin M., Coussennant F.* — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, f. 4, p. 804.
116. Фабберов М. И. — ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 1005.

117. Закошанский В. М., Идлис Г. С., Огородников С. К., Баталин О. Е., Блажин Ю. М. — ЖОрХ, 1974, т. 11, вып. 1, с. 152.
118. Геворкян А. А., Аракелян А. С. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1033.
119. Геворкян А. А., Аракелян А. С. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 3, с. 276.
120. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Хизанцян Н. М. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 9, с. 743.
121. Геворкян А. А., Аракелян А. С. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 3, с. 276.
122. Казарян П. И., Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Аракелян А. С., Манукян А. А. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 1, с. 35.
123. Пат. 4192782 (1980). США/Hall J., Bruza Sr., Dembs E., Shuster E. — РЖХим., 1980, 22Р672П.
124. Пат. 4276220 (1981), США/Wills B. J., Ditttrick J. W. — РЖХим., 1982, 9Р522П.
125. Авт. свид. 618374 (1977), СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Филатова Г. Г., Зананьянц В. Р. — Бюлл. изобр., 1978, № 29.
126. Авт. свид. 620487 (1978), СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Филатова Г. Г., Зананьянц В. Р. — Бюлл. изобр., 1978, № 31.
127. Авт. свид. 505643 (1973), СССР/Геворкян А. А., Фросин В. И., Аракелян А. С. — Бюлл. изобр., 1976, № 9.
128. Авт. свид. 539439 (1976), СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Зананьянц А. Р., Огородников С. К. — Бюлл. изобр., 1976, № 46.
129. Авт. свид. 638597 (1978), СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Филатова Г. Г., Зананьянц В. Р. — Бюлл. изобр., 1978, № 47.
130. Авт. свид. 777031 (1980), СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Филатова Г. Г., Зананьянц В. Р. — Бюлл. изобр., 1980, № 41.
131. Авт. свид. 1189860 (1982), СССР/Геворкян А. А., Идлис Г. С., Огородников С. К., Блажин Ю. М., Пыльникова В. И., Девекки А. Б., Пугач Л. М., Казакова С. В. — РЖХим., 1986, № 7, Н 170 П.
132. Пат. 4717506 (1986), США/Takeda H., Masuda Sh., Nafajima M. — РЖХим., 1988, 17Р561П.
133. Геворкян А. А., Казарян П. И., Мкртчян Р. С. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 6, с. 508.
134. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. И., Токмаджян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 685.
135. Пат. 4197246 (1980), США/Wills B. J., Ditttrick J. W. — РЖХим., 1981, 9Р350П.
136. Пат. 4271046 (1981), США/Wills B. J., Ditttrick J. W. — РЖХим., 1982, 9Р547П.
137. Казарян П. И., Авакян О. В., Авакян С. В., Геворкян А. А. — ХГС, 1985, № 9, с. 1189.
138. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В. — ХГС, 1986, № 11, с. 1457.
139. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. И. — ХГС, 1982, № 12, с. 1611.
140. Ибатуллин У. Т., Павлов Ю. В., Сафаров М. Г. — ХГС, 1990, № 2, с. 183.
141. Пат. 4139556 (1979), США/Wall R. G., Suzuki Sh. — РЖХим., 1979, 18Н 81П.
142. Пат. 1768666 (1976), ФГТ/Muller H., Overwien H., Romm H. — РЖХим., 1976, 24Н38П.
143. Пат. 4169961 (1979), США/Wall R. G., Wilkes J., B., Suzuki Sh. — РЖХим., 1980, 8Н16П.
144. Пат. 3912785 (1975), США/Сузуки Ш. — РЖХим., 1976, 13Н, 37П.
145. Пат. 52-75882 (1979), Яп./Ямада С., Кэ С. — РЖХим., 1980, 3Н, 27П.
146. Шарф В. Э., Жардин А. П., Вальдман Д. Н., Пирфилов Б. И., Вальдман А. И., Фрейдлин Л. Х. — Кив. и кет., 1978, т. 19, № 3, с. 786.
147. Емельянов М. М., Залис В. М., Коваленко В. А. — ЖОрХ, 1977, т. 13, вып. 7, с. 1390.
148. Пат. 15019 4 (1967), Фр./Badische Anilin und Soda Fabrik A.-G. — С. А., 1971, v. 74, 53047.
149. Пат. 1275049 (1969), ФГТ/Muller H., Overwien H., Romm H. — РЖХим., 1970, 7Н49П.
150. Пат. 55-45842 (1980), Яп./Иидзэми М., Татсура Э. — РЖХим., 1981, 3Н, 166П.
151. Fell B., Baer M. — Chem. Abh., 1977, Bd. 30, № 7-8, с. 343.

152. Cardillo G., Orena M., Pozzi G., Sandri S. — J. Chem. Soc. Comm., 1981, v. 10, p. 465.
153. Cardillo G., Orena M., Pozzi G., Sandri S. — J. Chem. Soc. Comm., 1982, № 22, p. 1308.
154. Пат. 49-20163 (1974), Яп./Цума С., Ясуи А. — РЖХим., 1975, 9 Р, 489 П.
155. Yamamura J., Umezumi K., Maruoka K., Yamamoto H. — Tetrah. Lett., 1982, v. 23, № 18, p. 1933.
156. Mire J., Lucien S. — J. Chem. Res. Synop., 1978, № 8, p. 269.
157. Platk-Eing S., Lurry W. — Can. J. Chem., 1979, v. 57, № 12, p. 1475.
158. Haslouin J., Roussac F. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1977, p. 2, № 11-12, p. 1242.
159. Djahanbini D., Cuses B. — Tetrah., 1985, v. 41, № 5, p. 867.
160. Джаскобсон М. — Половые феромоны насекомых. Мяр, М., 1976, с. 254.
161. Gargers C. F., Scott F. — Tetrah. Lett., 1976, № 19, p. 1625.
162. Косян С. М. — Новые данные по проявлению р-эффекта соседней группы в элиминировании протона и некоторые пути их использования для синтеза гомоалилиловых спиртов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1985.
163. Cardillo G., Conteno M., Sandri T. — Tetrah. Lett., 1974, № 25, p. 2215.
164. Cardillo G., Conteno M., Sandri S., Panazio M. — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1979, part 1, № 7, p. 1729.
165. Авт. свид. 2405859 (1979), СССР/Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г. — РЖХим., 1980, 6 Н, 219 П.
166. Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г., Саакян Л. А. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 693.
167. Fujita K., Moret E., Schlosser M. — Chem. Letters, 1982, № 11, p. 1819. — РЖХим., 1983, 12Ж46.
168. Ayer S. W., Hellou J., Tischer M., Andersen R. J. — Tetrah. Lett., 1984, d. 25, № 2, p. 141.
169. Пат. 1815328 (1968), ФРГ/Trieschmann H. G., Pfanumeller H., Gropper H., Gierth V., Beck O. — С. А., 1970, v. 73, 46212.
170. Пат. 3212748 (1983), ФРГ/Ziegler W., Brandstetter F. — РЖХим., 1984, 13С287.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 539—544 (1991 г.)

УДК 547.314:547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ.

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПРИ C³ АТОМЕ 2-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-3,4,4-ТРИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА В ФОРМИЛЬНУЮ И НОВЫЕ СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН, А. Б. ДАВТЯН и И. Г. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 II 1991

Осуществлен синтез 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида реакцией Крёнке исходя из 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида. Синтезирован ряд новых производных 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида взаимодействием последнего с мочевиной, тиомочевиной и её арилзамещенными аналогами. Дегидратацией оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида хлорокисью фосфора получено 3-нитрильное производное, доказывающее анти-строение исходного оксима.

Библ. ссылок 3.