**Анисимов, Александр Владимирович.**

## Молекулярные перегруппировки алкенилгетарисульфидов и эфиров и превращения конденсированных производных тиофена и фурана : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03, 02.00.13. - Москва, 1985. - 367 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Анисимов, Александр Владимирович

Введение

Глава I. Синтез и превращения алкешшгетарилсулъфидов по схеме согласованного 3,3-сигматропного сдвига (тио-Кляйзеновская перегруппировка)

1.1. Некоторые сигматропные перегруппировки алкенилгетарилсульфидов (обзор литературы)

1.2. Тио-Кляйзеновская перегруппировка алкенил(циклоалкенил)-гетарилсульфидов

1.2.1. Синтез алкенилгетарилсульфидов

1.2.1.1. Взаимодействие тиолов с г ал оидпрои зв одныш.

1.2.1.2. Взаимодействие тиолов с диеновыми углеводородами

1.2.1.3. Синтез оксиалкилгетарилсульфидов.♦.

1.2.2. Термическая перегруппировка алкенилгетарилсульфидов

1.2.3. Кинетические методы исследования тио-Кляйзеновской перегруппировки алкенилгетарилсульфидов

1.2.4. Превращения замещенных алкенилгетарилсульфидов.

1.2.5. Превращения галоидаллилгетарилсульфидов

1.2.6. Перегруппировка аллилгетарилсульфцдов с аллильным фрагментом, являющаяся частью гетероароматического кольца.

1.2.7. Инверсия аллильной группы и внутримолекулярный характер тио-Кляйзеновской перегруппировки

1.2.8. Превращения алкенилнафтилсульфидов

1.2.9. Синтез и тио-Кляйзеновская перегруппировка оптически активного (3-пентен-2-ил)-2-тиенилсульфида

Глава П. Циклизация аллилгетарилтиолов - метод получения серусодержащих гетероциклических соединений.

П.I. Кислотность гетероароматических тиолов

П.2. Внутримолекулярная циклизация аллилгетарилтиолов . III

П.З. Получение замещенных конденсированных серусодержащих соединений с помощью реакции циклизации аллилгетарилтиолов

П. 4. Масс-спектрометрия продуктов циклизации гетероароматических тиолов

Глава Ш. Превращения аллил(алкил)гетарилметиловых сульфидов и эфиров - производных тиофена и фурана - по схеме 2,3-сигматропного сдвига (перегруппировка Виттига) . 139 ШЛ. Изучение основного дейтеро-водородного обмена в аллжли алкилгетарилметиловых эфирах и сульфидах.

Ш.2.1. Превращения фурфурилалкиловых и аллиловых эфиров и сульфидов под действием оснований.

Ш.2.2. Взаимодействие 2-аллилоксиметилтиофена и 2-аллилтиометилтиофена с основаниями.

Ш.2.3. Реакции бензофурфуриловых и бензотениловых эфиров с н-бутиллитием.

Ш.2.4. Взаимодействие бензофурфурил- и 3-метилбензотенилаллиловых сульфидов с н-бутиллитием.

Ш.2.5. О механизме 2,3-сигматропной перегрушшровки аллилгетарилметиловых эфиров

Глава ТУ. Алкеншшрование гетероароматических соеданений . 176 1У.1. Алкилирование бензофурана и бензотиофена в присутствии реактива Лукаса.

17.2. Алкенияирование бензофурана и бензотиофена в присутствии пары хлористый цинк - оксид цинка.

1У.З. Алкенилирование бензофурана и бензотиофена в присутствии трихлорацетата серебра

1У.3.1. Направление замещения в бензофуране и бензотиофене при аллилировании в присутствии трихлорацетата серебра.

IV.4. Установление строения продуктов алкенилирования бензотиофена

Глава У. Реакции гидридного перемещения с участием серусодержащих гетероциклических соединений

V.1. Ионное гидрирование гетероароматических соединений . 207 У.2. Ионное гидрирование конденсированных производных тиофена.

У.З. Взаимодействие моно- и бициклических сульфидов с акцепторами гидрид-иона.

У.3.1. Взаимодействие моноциклических сульфидов с акцепторами гидрид-иона

У.3.2. Взаимодействие бициклических сульфидов с акцепторами гидрид-иона.

У.3.3. Изомеризация и дегидроизомеризация тиохроманов, образование солей тиахромилия.

У.4. Циклические сульфиды и эфиры в реакции ионного восстановления трифенилкарбинола

V.5. О механизме гидридного перемещения при использовании циклических сульфидов как доноров гидрид-иона.

Глава У1. Экспериментальная часть

VI.1. Анализ исходных веществ и продуктов реакций.

У1.2. Исходные вещества.

У1.3. Синтез оптически активного (-)- Б-транс-(З-пентен-2-ил)

-2-тиенилсульфида.

У1.4. Взаимодействие тиолов с оксидом этилена. Взаимодействие тиолов с .диеновыми углеводородами.

У1.5. Перегруппировка аллилгетарилсульфидов

У1.6. Перегруппировка (-О-в -транс-(З-пентен-2-ил)-2-тиенилсульфида

У1.7. Исследование кинетики перегруппировки аллилгетарилсульфидов спектрофотометрическим методом

У1.8. Исследование кинетики перегруппировки ал ли лгетари л сульфидов титриметрическим методом

У1.9. Исследование кинетики перегруппировки аллилтиенилсульфидов методом газо-жидкостной хроматографии.

У1.10.Определение кислотности тиолов

У 1.11.Циклизация тиолов

У1.12.Изучение основного дейтероводородного обмена в аллили алкилгетарилметиловых эфирах и сульфидах.

У1.13.Взаимодействие алкенил- и алкилгетарилметиловых эфиров и сульфидов с основными агентами

У1.13.I.Перегруппировка 2-аллилоксиметилтиофена, 2-аллилок-симетилбензофурана, 2-(2-бутенилоксиметил)бензофура-на, 2-(1чяетил-2-бутенилоксиметил)бензофурана, 2-ал-лилоксиметил-3-метилбензотиофена под действием н-бутиллития

УТ.13.2.Взаимодействие 2-метоксиметилбензофурана с н-бутиллитием

У1.13.3.Взаимодействие фурфурилалкиловых эфиров с н-бутиллитием.

У1.13.4.Взаимодействие 2-аллилоксиметилфурана и 2-аллилоксиметил-5-метилфурана с н-бутиллитием.

У1.13.5.Взаимодействие фурфурилалкил- и фурфурилаллилсулъфидов с н-бутиллитием.

У1.13.6.Перегруппировка 2-аллилтиометил-3-ме тилбенз отиофена под действием н-бутиллития

У1.13.7.Взаимодействие 2-аллилоксиметилфурана и 2-аллилтиометилфурана с трет.-бути лат ом калия в ДМСО.

У1.14. Изучение 2,3-сигматропной перегруппировки 2-аллилоксиметилбензофурш а методом ХПЯ.

У1.15. Взаимодействие бензофурана и бензотиофена со спиртами в присутствии гпС12/Н01 конц.

У1.16. Взаимодействие бензофурана и бензотиофена с галоидными аллилами в присутствии гпС12 гпО

У1.17. Определение некоторых кинетических закономерностей аллилирования бензофурана и бензотиофена.

У1.18. Алкенилирование бензофурана и бензотиофена в присутствии трихлорацетата серебра

У1.19. Реакции циклических сульфидов с акцепторами гидрид

У1.19.1. Взаимодействие с тритилборфторидом.

У1.19.2. Реакции сульфидов с хлоранилом.

У1.20. Взаимодействие Л д-тиохроменов с борфтористоводородной кислотой

У1.21. Ионное восстановление трифенилкарбинола с участием циклических сульфидов в качестве доноров гидрид

У1.22. Ионное гидрирование

ВЫВОДЫ .V.