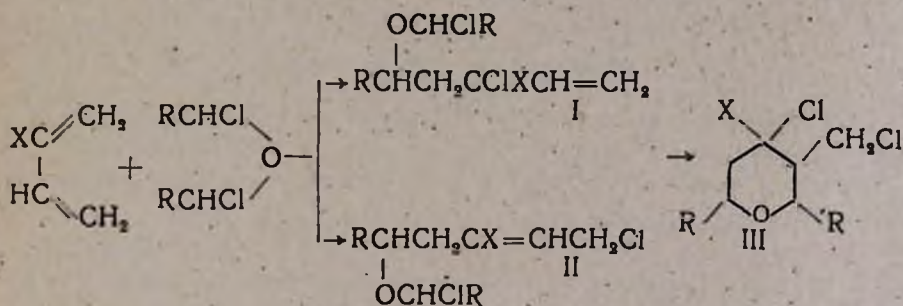


С. А. Вартанян, Ш. А. Геворкян и Ф. В. Дангян

Реакция циклизации 1,3-диенов с бис-(α -хлоралкиловыми) эфирами и ее химизм

Присоединение α -моногалогидрированных эфиров к 1,3-диенам в течение последних лет стало предметом многочисленных исследований [1]. Взаимодействие же бис-(α -галогидрированных) эфиров с диенами до сих пор остается почти не изученным.

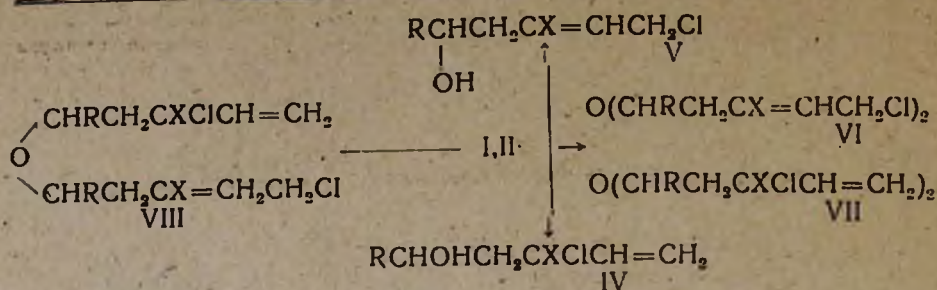
Продолжая исследования в области реакции присоединения α -галогидэфиров к непредельным соединениям [2], в настоящей работе мы осуществили присоединение некоторых бис-(α -хлоралкиловых) эфиров к 2-метил-1,3-бутадиену и 2-хлор-1,3-бутадиену. Оказалось, что в условиях реакции присоединения α -моногалогидрированных эфиров к 1,3-диенам [1] бис-(α -хлоралкиловые) эфиры образуют в основном производные тетрагидропиранов (III) с хорошими выходами:



R=Cl или алкил, X=Cl или CH₃

Установлено, что наряду с производными тетрагидропиранов в небольших количествах образуются низкокипящие и высококипящие вещества; предполагаем, что первые являются смесями хлорспиртов с возможной структурой (IV) и (V), а вторые—продуктами присоединения двух молекул 1,3-диена к бис-(α -хлорметилового) эфиру; их возможная структура (VI, VII, VIII).

Образование всех продуктов реакции становится понятным, если принять ступенчатый характер ее протекания. Мы предполагаем, что под действием хлористого цинка сначала происходит присоединение α -хлоралкоксиялкильной группы по сопряженной системе диена с образованием промежуточных α -хлорэфиров β - и γ -этиленовых спиртов (I, II):



Последние могут либо подвергаться внутримолекулярной циклизации с образованием тетрагидропиранов, либо вступать во взаимодействие с 1,3-диеном или водой, приводя соответственно к высококипящим эфирам или хлорспиртам. В пользу нашего предположения говорят специально поставленные опыты с гидролизом реакционной смеси до завершения реакции и с проведением реакции при избытке диена. Как и следовало ожидать, хлороспиртовая фракция была получена в первом случае в значительно большем, чем обычно, количестве, во втором же случае возросло количество высококипящих эфиров. Кроме того, было показано, что при хлорметилировании 1-хлор-3-метил-2-пентенола-5 получается тот же 4-хлор-4-метил-3-хлорметилтетрагидропиран, который образуется и при взаимодействии бис-(α -хлорметилового) эфира с 2-метил-1,3-бутадиеном.

Экспериментальная часть

Необходимые для реакции бис-(α -хлоралкиловые) эфиры получались насыщением соответствующих альдегидов сухим хлористым водородом при $-18 - 0^\circ$ [3] и непосредственно вводились в реакцию без очистки перегонкой.

Взаимодействие бис-(α -хлорметилового) эфира с изопреном. К смеси 120 г (1,04 моля) бис-(α -хлорметилового) эфира, 3—5 г хлористого цинка и 50 мл эфира при температуре 20° и перемешивании в течение часа прибавлено 68 г (1 моль) изопрена. Затем реакционной смеси дано разогреться до 40° и при этой температуре перемешивание продолжено в течение 3 часов. Смесь обработана 20%-ным водным раствором поташа до слабокислой реакции, экстрагирована эфиром, эфирный экстракт промыт водой, высушен сульфатом натрия и после отгонки растворителя перегнан в вакууме из колбы Клайзена с елочным дефлегматором. Получено 6,5 г вещества; т. кип. $79-84^\circ/11$ мм, d_4^{20} 1,060; n_D^{20} 1,4710. MR_D найдено 35,50, вычислено 35,83.

Найдено %: Cl 26,30

$C_8H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 26,39.

В ИК спектре этого вещества обнаружены среднее поглощение замещенной винильной группы (области 1660 см^{-1}) и слабое поглощение в области 3510 см^{-1} , характерное для гидроксильной группы.

Судя по этим данным, вещество является 1-хлор-3-метил-2-пентенолом-5.

Получено также 110 г известного в литературе 3-хлорметил-4-хлор-4-метилтетрагидропирана [4] с т. кип. 100—102°/10 мм, d_4^{20} 1,2040, n_D^{20} 1,4860. Одновременно получено 25 г жидкости, перегонявшейся при 90—140° при 3 мм и, по-видимому, являющейся смесью изомерных метилхлорпентениловых эфиров, которые ближе нами не исследованы.

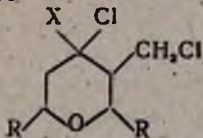
Аналогично протекает взаимодействие бис-(α -хлоралкиловых) эфиров с 2 метилбутадиеном-1,3 и 2-хлорбутадиеном-1,3, приводящее в основном к образованию 2,5-диалкил-4-хлор-4-метил-3-хлорметил-и 2,5-диалкил-4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиранов.

Константы синтезированных производных тетрагидропиранов приведены в таблице.

Хлорметилирование 1-хлор-3-метил-2-пентенола-5. Через смесь 6,5 г (0,05 моля) 1-хлор-3-метил-2-пентенола-5, 2 г (0,07 моля) параформальдегида, 0,5 г хлористого цинка, 40 мл эфира и 20 г сульфата натрия пропущен быстрый ток хлористого водорода до насыщения. Смесь оставлена на неделю, затем разбавлена водой, экстрагирована эфиром, высушена и перегнана. Получено 4,5 г 4-хлор-4-метил-3-хлорметилтетрагидропирана [4] с т. кип. 75—77°/1 мм, d_4^{20} 1,2040, n_D^{20} 1,4860. MR_D найдено 43,64, вычислено 43,70.

Найдено %: Cl 38,25
 $C_7H_{13}OCl_2$. Вычислено %: Cl 38,79.

Таблица



R	X	Т. кип. в °С	Давл. в мм	Выход в %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Cl	
							вычислено	найдепо	вычислено	найдепо
H	CH ₃	100—102	10	70	1,4860	1,2040	43,703	43,64	38,79	39,00
CH ₃	CH ₃	105—106	10	60	1,4780	1,148	52,94	52,47	33,64	33,50
C ₂ H ₅	CH ₃	90—92	2	70	1,4715	1,081	62,18	61,83	29,28	29,24
n-C ₃ H ₇	CH ₃	112—113	1	77	1,4700	1,044	71,41	71,24	26,59	26,73
H	Cl	104	13	70	1,5040	1,390	43,95	43,36	52,33	52,44
CH ₃	Cl	82—84	1	50	1,4938	1,258	53,20	53,93	46,00	46,20

В ИК спектре этого соединения имеются полосы поглощения в области 1068, 1075, 1107, 1126 и 1146 $см^{-1}$, характерные для тетрагидропирановой эфирной связи.

ИК спектры сняты А. Мушегяном в лаборатории спектрального анализа ИОХ АН АрмССР.

Выводы

1. Описана реакция циклизации 2-хлор-1,3-бутадиена и изопрена с бис-(α -хлоралкиловыми) эфирами с образованием тетрагидропиранов.
2. Предположено, что реакция имеет ступенчатый характер.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 III 1962

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Գեվորգյան, Ֆ. Վ. Դանգյան

1,3-ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼԻԶԱՑԻԱՆ ԲԻՍ-(α -ԲԼՈՐԱԼԿԻԼ)
ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՇԵՏ ԵՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻՉԱՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

α -Մոնոհալոգենած եթերների ռեակցիան 1,3-դիենների հետ վերջին տասնամյակների ընթացքում բազմաթիվ հետազոտությունների առարկա է դարձել, մինչդեռ դի- α -հալոգենած եթերների ռեակցիան 1,3-դիենների հետ առայժմ մնում է չուսումնասիրված:

Մեր ուսումնասիրությունները այդ ուղղությամբ ցույց են տվել, որ ռեակցիայի հետևանքով հիմնականում առաջանում են տետրահիդրոպիրանների ածանցյալներ: Վերջիններիս առաջացումը հասկանալի է դառնում, եթե ընդունենք, որ բիս-(α -քլորալկիլ) եթերների և 1,3-դիենների ռեակցիան տետրահիդրոպիրանների առաջացման ուղղությամբ ընթանում է աստիճանաբար. նախ առաջանում են միջանկյալ (I) և (II) եթերները, որոնք ռեակցիայի երկրորդ էտապում կամ ներմոլեկուլային ռեակցիայի հետևանքով առաջացնում են տետրահիդրոպիրաններ կամ էլ միջմոլեկուլային ռեակցիայի հնարավորությամբ ղեկավարված թիմոլեկուլային կառուցվածքով դիմալկիլային եթերներ՝ (VI, VII, VIII) հնարավոր կառուցվածքով:

Մյուս հնարավոր միջմոլեկուլային ռեակցիան, որ նկատել ենք, դա միջանկյալ (I) և (II) պրոպուլտների ռեակցիան է չրի հետ, որը տանում է դեպի սպիրտների առաջացում, որոնք ըստ երևույթի ունեն (IV) և (V) կառուցվածքը:

Ստացված տետրահիդրոպիրաններից 4-քլոր-4-միթիլ-3-քլորմեթիլտետրահիդրոպիրանը հալտնի է գրականության մեջ: Այդ ռեակցիայով ստացված մի քանի տետրահիդրոպիրանների հատկությունները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Straus, Thiel, Lieb. Ann. 525, 151 (1936); А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 529; А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, С. А. Айзустова, ЖОХ 19, 279 (1949); А. Н. Пудовик, ЖОХ 22, 773 (1952); W. Emerson, G. Deebel, Jongley, J. Org. Chem. 14, 696 (1949); А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 427; А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 28, 1635 (1959); J. Cöcker, A. Bjornson, G. Londergan, J. Jonsop, J. Am. Chem. Soc. 77, 5542 (1955); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); 11, 177 (1958); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 147 (1960).
2. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 133 (1961).
3. H. Schneider, Ang. chem. 51, 274 (1938).
4. Б. Ф. Уставщиков, В. Ш. Фельдблюм, Уч. записки Ярославского технол. института 5, 105 (1960).