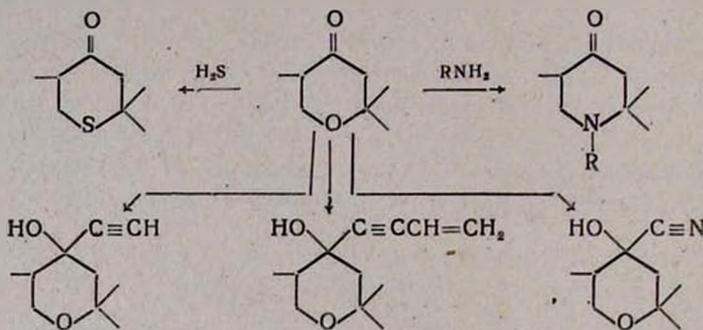


С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян и Л. Г. Григорян

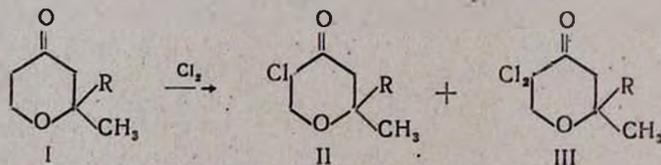
Химия винилацетилена

LV. Синтез и превращения 2,2-диалкил-5-хлортетрагидропиран-4-онов

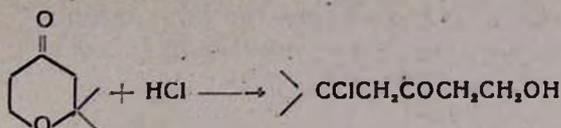
Тетрагидропиран-4-оны легко конденсируются с ацетиленом [1] и винилацетиленом [2], образуя соответствующие ацетиленовые спирты. Под влиянием сероводорода и аминов при 90° эти пираноны превращаются в тетрагидропираноны и 4-пиперидоны соответственно [3]. Конденсацией с синильной кислотой получены 4-циантетрагидропиран-4-олы [4]:



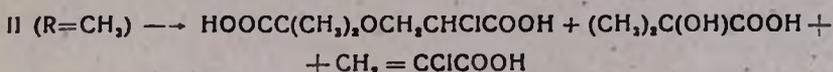
С целью изыскания новых синтетических возможностей на базе тетрагидропиран-4-онов мы осуществили синтез и превращения α -хлортетрагидропиран-4-онов. Показано, что 2,2-диметилтетрагидропиран-4-он (I, R=CH₃) легко хлорируется с образованием 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, R=CH₃) и 2,2-диметил-5,5-дихлортетрагидропиран-4-она (III, R=CH₃). Хлорирование 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она (I, R=C₂H₅) в этих условиях приводит к получению только 2-метил-2-этил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, R=C₂H₅) (соответствующий дихлорид при этом почти не получается):



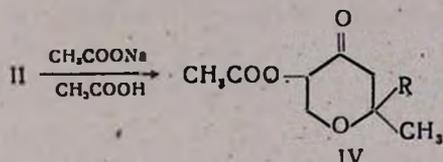
Хлорирование проводится в присутствии порошкообразного мрамора и воды с целью нейтрализации образовавшегося хлористого водорода, так как под влиянием последнего происходит расщепление пиранового кольца [5]:



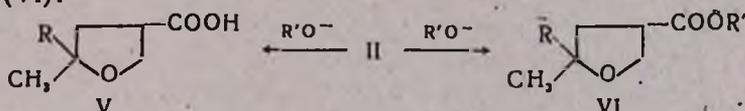
Строение монохлоридов доказано на примере 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, R=CH₃) окислением последнего марганцевокислым калием. При этом выделены и идентифицированы α-оксималяновая и α-хлоракриловая кислоты:



Показано, что при нагревании хлорпиранонов (II) с расплавленным ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты образуются 2,2-диалкил-5-ацетокситетрагидропиран-4-оны (IV):

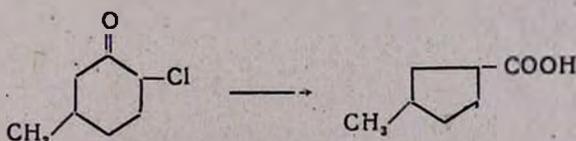


Установлено, что хлорпираноны (II) в водной щелочи подвергаются перегруппировке Фаворского [6] с образованием 2,2-диалкилтетрагидрофуран-4-карбоновых кислот (V). Аналогичные результаты получаются при проведении этой реакции в спиртовом растворе в присутствии как алкоголята натрия, так и едкого кали. Однако в данном случае кроме фуранкарбоновых кислот (V) выделены также их эфиры (VI):



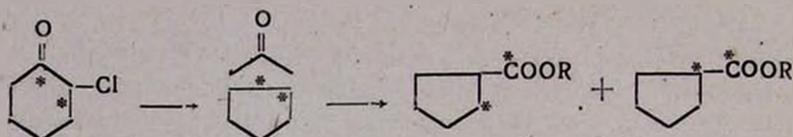
Гидролизом этилового эфира (VI, R=CH₃, R'=C₂H₅) получена кислота (V, R=CH₃). Хроматографическим методом показано, что во всех случаях мы имеем дело с индивидуальными кислотами (V), следовательно возможный изомер отсутствует.

Строение кислот (V), в частности положение карбоксильной группы в цикле, предполагается по аналогии с изомеризацией алициклических α-хлоркетонов [6, 7]. Фаворский показал, что 2-хлор-5-метилциклогексанон под влиянием спиртовой щелочи превращается в 4-метилциклопентан-1-карбоновую кислоту [7]:

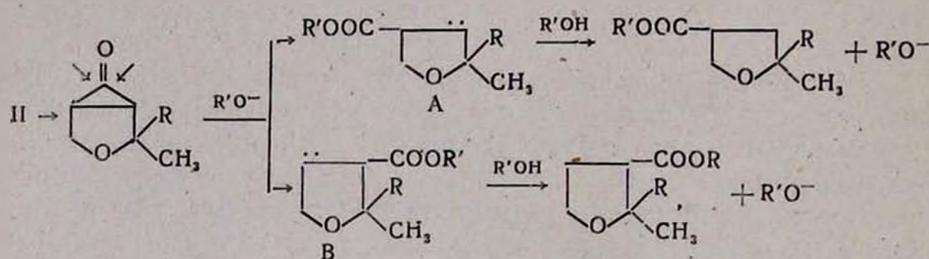


В последнее время Лофтфильдом подробно изучен химизм изомеризации 2-хлорциклогексанона, имеющего C¹⁴ в положении 1 и 2,

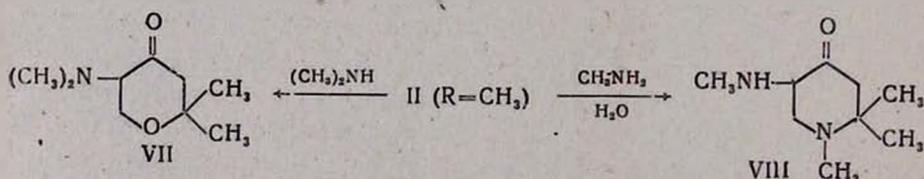
в эфиры циклопентанкарбоновых кислот [8]. Авторы установили, что эта перегруппировка протекает с образованием промежуточного циклопропанового кольца по схеме:



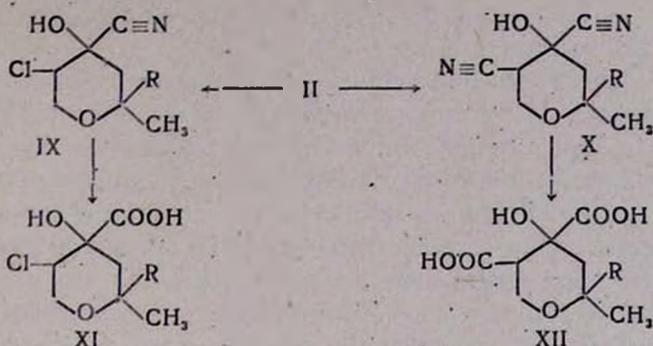
Согласно схеме Лофтфильда, при изомеризации 2,2-диалкил-5-хлорпиранонов должны были получиться две изомерные кислоты. Образование одного (хроматографически чистого) изомера кислоты мы склонны объяснить тем, что атака гидроксил- или алкоксил-ионом циклопропанового кольца протекает по той связи кольца, раскрытие которой приводит к образованию более стабильного карбаниона. Из двух возможных карбанионов более устойчива, по-видимому, структура (A), так как при всех равных положениях карбанион (A) дополнительно стабилизируется также двумя алкильными группами:



Диметиламин реагирует с хлорпираноном (II, R=CH₃) в растворе эфира при комнатной температуре и дает 2,2-диметил-5-диметиламинотетрагидропиран-4-он (VII). При нагревании хлорпиранона (II, R=CH₃) с водным метиламином получается соответствующий аминопиперидон (VIII). Такое превращение тетрагидропиран-4-онов в соответствующие 4-пиперидоны было показано нами ранее [3]:



Конденсацией синильной кислоты с хлорпираноном (II) получены моно- и дидианпираноны (IX, X):



Гидролизом нитрилов (IX, X) получены ожидаемые оксикислоты тетрагидропиранового ряда (XI, XII).

Экспериментальная часть

2,2-Диметил-5-хлортetraгидропиран-4-он (II, R=CH₃). В трехгорлую круглодонную колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещено 50 г 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I, R=CH₃), 18 г порошкообразного мрамора; в течение 5 часов пропускался ток сухого хлора при 30—35°. В ходе реакции по каплям прибавлено 25 мл воды. Продукт реакции тщательно экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен хлористым кальцием. После повторной перегонки получено: 10,5 г непрореагировавшего исходного пиранона (I, R=CH₃), т. кип. 62°/10 мм; n_D^{20} 1,4470 [9] и 33,5 г чистого хлорпиранона (II, R=CH₃), т. кип. 70—71°/1 мм; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,1502. MR_D найдено 39,93; вычислено 38,85.

Найдено %: С 52,06; Н 6,70; Cl 22,19

$C_7H_{11}ClO_2$. Вычислено %: С 51,69; Н 6,77; Cl 21,84.

Остаток закристаллизовался. После перекристаллизации выделено 12,5 г 2,2-диметил-5,5-дихлортetraгидропиран-4-она (III, R=CH₃); т. пл. 76—78° (из петролейного эфира).

Найдено %: Cl 36,51

$C_7H_{10}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 36,04.

2-Метил-2-этил-5-хлортetraгидропиран-4-он (II, R=C₂H₅). Взято 25 г 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она (I, R=C₂H₅), 16 г порошкообразного мрамора и описанным образом в течение 4 часов пропущен ток сухого хлора. Через капельную воронку в течение реакции прибавлено 17 мл воды. Получено 20 г (74,14%) 2-метил-2-этил-5-хлортetraгидропиран-4-она (II, R=C₂H₅), т. кип. 73°/1 мм; n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 1,1872. MR_D найдено 42,73; вычислено 43,46.

Найдено %: Cl 20,48

$C_8H_{13}ClO_2$. Вычислено %: Cl 20,11.

Получено обратно 3 г непрореагировавшего пиранона (I, $R=C_2H_5$), и смолистого остатка 2 г.

Окисление 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=CH_3$). К смеси 11,8 г хроматографически чистого хлорпиранона и 200 мл воды при интенсивном перемешивании в течение 6 часов по порциям прибавлено 30 г мелко растертого перманганата калия при температуре 15—20°. Смесь оставлена на ночь, а на следующий день отфильтрована. Окись марганца два раза промыта горячей водой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром.

Водный раствор солей органических кислот упарен досуха на водяной бане. Остаток обработан концентрированной соляной кислотой. Кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После перегонки в вакууме выделено 1,2 г α -оксиизомаляновой кислоты, т. кип. 90°/2 мм в виде густой жидкости. По литературным данным, т. кип. α -оксиизомаляновой кислоты 114°/12 мм [10].

Серебряная соль.

Найдено %: Ag 51,29

$C_4H_7O_3Ag$. Вычислено %: Ag 51,18.

Получен также 1 г α -хлоракриловой кислоты, т. пл. 64—65°; в литературе указана т. пл. 65° [11].

Серебряная соль.

Найдено %: Ag 50,72

$C_3H_5ClO_2Ag$. Вычислено %: Ag 50,57.

После отгонки эфира из нейтральных продуктов выделено 1,5 г исходного вещества, т. кип. 70—72°/2 мм; n_D^{20} 1,4765.

2,2-Диметил-5-ацетокситетрагидропиран-4-он (IV, $R=CH_3$). Смесь 5 г хлорпиранона (V, $R=CH_3$), 5,7 г расплавленного ацетата натрия и 30 мл уксусной кислоты нагревалась на водяной бане при 80—90° в течение 32 часов. Избыток уксусной кислоты перегнан в небольшом вакууме, продукт реакции тщательно экстрагирован эфиром, эфирный экстракт промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получен 1 г (40%) 2,2-диметил-5-ацетокситетрагидропиран-4-она (IV, $R=CH_3$), т. кип. 73°/3 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,1460. MR_D найдено 45,20; вычислено 44,87.

Найдено %: C 57,89; H 7,64

$C_8H_{14}O_4$. Вычислено %: C 58,06; H 7,52.

и 2,8 г исходного хлорпиранона (II, $R=CH_3$), т. кип. 69—70°/1 мм; n_D^{20} 1,4765.

2-Метил-2-этил-5-ацетокситетрагидропиран-4-он (IV, $R=C_2H_5$). Смесь 9 г хлорпиранона (II, $R=C_2H_5$), 9 г расплавленного ацетата натрия и 30 мл уксусной кислоты нагревалась на водяной бане в течение 40 часов. После обработки получено: 3 г (30%) 2-метил-2-этил-5-ацетокситетрагидропиран-4-она (IV, $R=C_2H_5$), т. кип. 78—79°/3 мм; n_D^{20} 1,4795; d_4^{20} 1,1412. MR_D найдено 49,75; вычислено 49,49.

Найдено %: С 59,77; Н 7,60

$C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 60,00; Н 8,00.

3 г исходного хлорпиранона (II, $R=C_2H_5$), т. кип. $72-73^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4870. Смолообразный остаток—3 г.

Изомеризация 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=CH_3$).

а. Смесь 8 г хлорпиранона (II, $R=CH_3$), 14 г поташа и 50 мл воды нагревалась при $85-90^\circ$ на водяной бане в течение 14 часов. Реакционная масса нейтрализована 15%-ной соляной кислотой и экстрагирована эфиром; эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После перегонки получено 6 г (84,74%) тетрагидрофуранкарбоновой кислоты (V, $R=CH_3$), т. кип. $98-99^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,1012. MR_D найдено 35,69; вычислено 35,62.

Найдено %: С 58,20; Н 8,35

$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,33.

Серебряная соль.

Найдено %: Ag 42,80

$C_7H_{11}O_3Ag$. Вычислено %: Ag 43,02.

б. Из 40 мл этилового спирта и 2,5 г натрия приготовлен алкоголь, затем при перемешивании прибавлено 8 г 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=CH_3$). Смесь нагревалась на водяной бане при $80-85^\circ$ в течение 19 часов. После отгонки этилового спирта остаток подкислен 8%-ной соляной кислотой и экстрагирован эфиром; эфирный экстракт промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5 г (70,62%) 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (V, $R=CH_3$), т. кип. $98-99^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580 и около 2 г эфира (VI, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$).

Изомеризация 2-метил-2-этил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=C_2H_5$).

а. К 6 г порошкообразного едкого кали и 60 мл этилового спирта прибавлено 10 г хлорпиранона (II, $R=C_2H_5$). Смесь нагревалась на водяной бане в течение 16 часов при интенсивном перемешивании. Обработка как в предыдущем опыте. Получено две фракции:

I фракция—3 г—этиловый эфир 2-метил-2-этилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R=R'=C_2H_5$), т. кип. $69-70^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 1,0032. MR_D найдено 49,64; вычислено 49,47.

Найдено %: С 64,34; Н 9,76

$C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 64,51; Н 9,67.

II фракция—6 г—2-метил-2-этилтетрагидрофуран-4-карбоновая кислота (V, $R=C_2H_5$), т. кип. $109-110^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0872. MR_D найдено 40,41; вычислено 40,24.

Найдено %: С 60,80; Н 8,62
 $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86.

Серебряная соль.

Найдено %: Ag 40,39
 $C_8H_{13}O_3Ag$. Вычислено %: Ag 40,75.

б. Из 1,5 г натрия приготовлен алкоголь из 30 мл этилового спирта. К нему прибавлено 5 г хлорпиранона (II, $R = C_2H_5$). Смесь нагревалась на водяной бане 6,5 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получены две фракции:

I фракция—1,5 г этилового эфира 2-метил-2-этилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = R' = C_2H_5$), т. кип. $69-70^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4470.

II фракция—2 г 2-метил-2-этилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (V, $R = C_2H_5$), т. кип. $105-106^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4680.

Метилловый эфир 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = R' = CH_3$). Смесь 9 г хлорпиранона (II, $R = R' = CH_3$), 5 г едкого кали и 50 мл перегнанного метилового спирта нагревалась в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 18 часов. Избыток метанола отогнан в небольшом вакууме. Реакционная масса нейтрализована соляной кислотой; продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено две фракции:

I фракция—1,5 г—метилловый эфир 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = R' = CH_3$), т. кип. $63^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,4407; d_4^{20} 1,0212. M_{RD} найдено 40,84; вычислено 40,24.

Найдено %: С 60,83; Н 9,00
 $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86.

II фракция—3 г—2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновая кислота (V, $R = CH_3$), т. кип. $98-99^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580.

Этиловый эфир 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$). Смесь 11 г хлорпиранона (II, $R = CH_3$), 60 мл этилового спирта и 6 г едкого кали нагревалась на водяной бане в течение 3,5 часов. Обработка как в предыдущем опыте. Получено: 7 г этилового эфира 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты, т. кип. $79-80^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4418; d_4^{20} 1,0082. M_{RD} найдено 45,13; вычислено 44,86.

Найдено %: С 62,60; Н 9,34
 $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: С 62,79; Н 9,30.

и 2 г диметилтетрагидрофуранкарбоновой кислоты (V, $R = CH_3$), т. кип. $98-99^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580. Смолообразный остаток 3,5 г.

Гидролиз этилового эфира 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$). Смесь 2,5 г этилового

эфира (VI, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$), 15 мл этилового спирта и 1 г едкого кали нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 часов. Получено 1,5 г (71,77%) 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R=CH_3$), т. кип. $99-100^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580.

1,2,2-Триметил-5-метиламино-4-пиперидон (VIII). Смесь 6 г хлорпиранона (II, $R=CH_3$) и 15 мл 25%-ного водного раствора метиламина в закрытой ампуле нагревалась на кипящей водяной бане в течение 12 часов. Реакционная масса подкислена соляной кислотой, непрореагировавший хлорпиранон экстрагирован эфиром. Водный раствор хлоргидрата амина нейтрализован поташом, амин экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 4 г (64,2%) 1,2,2-триметил-5-метиламино-4-пиперидона (VIII), т. кип. $121-122^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,0520. MR_D найдено 45,82; вычислено 49,11.

Найдено %: N 16,83

$C_9H_{18}N_2O$. Вычислено %: N 16,47.

Пикрат, т. пл. 257° (из спирта).

Найдено %: H 17,73

$C_{15}H_{21}N_5O_8$. Вычислено %: H 17,54.

2,2-Диметил-5-диметиламинотetraгидропиран-4-он (VII). В раствор 20 мл сухого эфира и 5,5 г хлорпиранона (II, $R=CH_3$) при охлаждении льдом пропущен ток диметиламина (привес 5,6 г). Смесь оставлена на ночь и на следующий день отфильтрована. Эфирный раствор подкислен соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 1,5 г (26,28%) 2,2-диметил-5-диметиламинотetraгидропиран-4-она (VII), т. кип. $79^\circ/3$ мм; т. пл. $150-151^\circ$ (из бензола).

Найдено %: N 8,62

$C_9H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 8,18.

Пикрат, т. пл. $200-201^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 14,40

$C_{15}H_{20}N_4O_9$. Вычислено %: N 14,00.

Из нейтральной фракции выделено 2,2 г исходного хлорпиранона с т. кип. $69-71^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4765.

Действие цианистого натрия на хлорпиранон (II, $R=CH_3$). К смеси 4,5 г цианистого натрия, растворенного в 9 мл воды, и 8,5 г хлорпиранона (II, $R=CH_3$) при интенсивном перемешивании по каплям прибавлено 16 г 30%-ной серной кислоты в течение 4 часов. Перемешивание продолжалось 10 часов при комнатной температуре. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено две фракции:

I фракция—6,5 г—2,2-диметил-4-циан-5-хлортetraгидропиран-4-ол (IX, R=CH₃) в виде густой жидкости, т. кип. 121—122°/2 мм.

Найдено %: N 7,70; Cl 19,00

C₉H₁₂NCIO₂. Вычислено %: N 7,39; Cl 18,73.

II фракция—2 г—2,2-диметил-4,5-дициантетрагидропиран-4-ол (X, R=CH₃), т. кип. 131—132°/2 мм, очень густая жидкость.

Найдено %: N 16,00

C₉H₁₂N₂O₂. Вычислено %: N 15,55.

2-Метил-2-этил-4-циан-5-хлортetraгидропиран-4-ол (IX, R=C₂H₅). К раствору 9 мл воды, 4,9 г цианистого натрия и 8 г хлорпиранона (II, R=C₂H₅) при интенсивном перемешивании в течение 3 часов по каплям прибавлено 16 г 30%-ного раствора серной кислоты при 20°. Перемешивание продолжалось еще 12 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 1,5 г непрореагировавшего хлорпиранона (II, R=C₂H₅), т. кип. 78—80°/3 мм; n_D²⁰ 1,4870 и 4 г (64,51%) 2-метил-2-этил-4-циан-5-хлортetraгидропиран-4-ола (IX, R=C₂H₅), т. кип. 123—124°/2 мм в виде густой жидкости.

Найдено %: N 6,95; Cl 17,80

C₉H₁₄NCIO₂. Вычислено %: N 6,88; Cl 17,44.

Гидролиз 2,2-диметил-4-циан-5-хлортetraгидропиран-4-ола (IX, R=CH₃). 3 г цианпиранола (IX, R=CH₃) в 20 мл соляной кислоты нагревались в течение 5 часов при 100—105°. Продукт три раза экстрагирован эфиром, остаток разбавлен 100 мл воды и снова экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты присоединены и высушены сульфатом магния. После перегонки получено 1,2 г (36,36%) 2,2-диметил-4-окси-5-хлортetraгидропиран-4-карбоновой кислоты (XI, R=CH₃) в виде густой жидкости, т. кип. 143—144°/2 мм.

Найдено %: C 46,80; H 6,40; Cl 17,50

C₉H₁₃ClO₄. Вычислено %: C 46,52; H 6,23; Cl 17,02.

Гидролиз 2,2-диметил-4,5-дициантетрагидропиран-4-ола (X, R=CH₃). Вышеописанным способом из 2 г дицианпиранола (X, R=CH₃) в 15 мл соляной кислоты получен 1 г (34,75%) 2,2-диметил-4-окситetraгидропиран-4,5-дикарбоновой кислоты (XII, R=CH₃) в виде жидкости, т. кип. 160—161°/2 мм.

Найдено %: C 50,03; H 6,46

C₉H₁₄O₆. Вычислено %: C 49,54; H 6,42.

В ы в о д ы

1. Хлорированием 2,2-диалкилтetraгидропиран-4-онов получены 2,2-диалкил-5-хлортetraгидропиран-4-оны (II, R=CH₃, R'=C₂H₅) и 2,2-диметил-5,5-дихлортetraгидропиран-4-он (III, R=CH₃).

2. Хлорпираноны (II) подвергаются перегруппировке Фаворского с образованием 2,2-диалкилтетрагидрофуран-4-карбоновых кислот (V).

3. Изучены некоторые превращения 2,2-диалкил-5-хлортетрагидропиран-4-онов (II).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 III 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Կ. Ժամազոբյան և Լ. Գ. Գրիգորյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LV. 2,2-Գիակիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոնների սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Տետրահիդրոպիրան-4-ոնների բազայի վրա սինթետիկ հնարավորություններ գտնելու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոնների սինթեզը և փոխարկումները:

Ցույց է տրված, որ 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնը (I, $R = CH_3$) հեշտությամբ քլորվում է, առաջացնելով 2,2-դիմեթիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոն (II, $R = CH_3$) և 2,2-դիմեթիլ-5,5-դիքլորտետրահիդրոպիրան-4-ոն (III, $R = CH_3$): 2-Մեթիլ-2-էթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի քլորումով նշված պայմաններում առաջանում է միայն 2-մեթիլ-2-էթիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոն (II, $R = C_2H_5$) (այս դեպքում համապատասխան դիքլորիդ գրեթե չի ստացվում):

Մոնոքլորիդների կառուցվածքն ապացուցված է կալիումի պերմանգանատի օքսիդությամբ 2,2-դիմեթիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոնի (II, $R = CH_3$) օքսիդացումով: Անշտոված և նույնականացված են α -օքսիկարազաթթու և α -քլորակրիլաթթու:

Ցույց է տրված, որ քլորպիրանները (II) հիմքի ջրային լուծույթներում ենթարկվում են Ֆավորսկու վերախմբավորման, առաջացնելով 2,2-դիակիլտետրահիդրոֆուրան-4-կարբոնաթթուներ (V): Նման արդյունքներ ստացվում են, երբ այս ռեակցիան կատարվում է սպիրտային լուծույթներում ինչպես նատրիումի արկոնոլատի, այնպես էլ կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

Միայն այս դեպքում, բացի ֆուրանկարբոնաթթուներից (V) առաջանում են նաև նրանց էսթերները (VI):

Ուսումնասիրել ենք նաև 2,2-դիակիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոնների մի քանի փոխարկումները:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1766 (1949).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948); С. А. Вартанян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960).
3. С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 436 (1964).

4. С. А. Вартанян, Р. С. Гюли-Кевхян. Изв. АН АрмССР. ФМЕТН 7, 45 (1954); С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян. Изв. АН АрмССР, ХН 18, 399 (1963).
5. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова. Изв. АН СССР, ОХН 1941, 423.
6. А. Е. Фаворский, В. Н. Божовский, М. В. Бородилин. ЖРХО 48, 618 (1914).
7. А. Е. Фаворский, В. Н. Божовский, ЖРХО 48, 1097 (1914).
8. R. V. Loftfield, J. Am. Chem. Soc. 73, 4707 (1951).
9. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова. Изв. АН СССР, ОХН 1940, 223.
10. Bellst. 3, 4 Ver., 1 Erg., 313.
11. Bellst. 2, 4 Ver., 1 Erg., 401.