

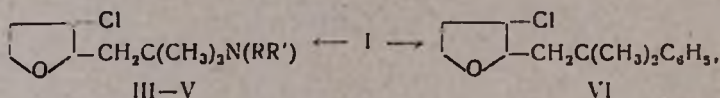
ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. А. ВАРТАНЯН, Р. А. КУРОЯН и А. О. ТОСУНЯН

Перегонкой с помощью колонки (40 см) нам удалось выделить ожидаемые *цис*- и *транс*-формы хлоридов (I) и (II) в соотношениях $\sim 1:1$.

На основании правила Ауверса-Скита мы принимаем, что в обоих случаях низкокипящая фракция, имеющая меньший удельный вес и меньший показатель преломления, состоит в основном из *транс*-изомера, между тем как в высококипящей фракции преобладает *цис*-изомер.

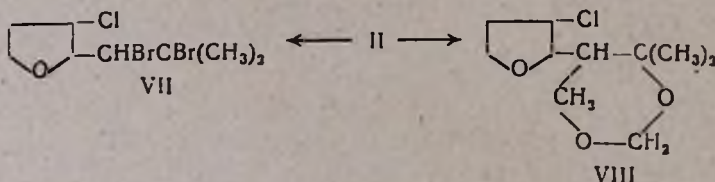
Хлорид (I) вступает в реакцию с диметил-, диэтиламинами и пиперидином с образованием соответствующих третичных аминов (III—V), в присутствии безводного хлористого алюминия алкилирует бензол, давая 2-фенил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (VI), по схеме:



где $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и пентаметилси.

Бромирование продукта (II) получен 1,2-дибром-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил) пропан (VII).

Взаимодействием параформа с продуктом (II) в 40 %-ной серной кислоте получен 2,2-диметил-3(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-диоксан-1,5 (VIII).



Экспериментальная часть

В двухлитровом автоклаве, охлажденном до -40° (ацетон—сухой лед), взято 200 мл смеси изобутилена и бутана ($\sim 1:1$), 3 г свеже-расплавленного хлористого цинка и 112,3 г (0,8 моля) α,β -дихлортетрагидрофурана. Автоклав встряхивался на качалке в течение трех дней при комнатной температуре. Затем добавлено 200 мл эфира, реакционная масса промывалась многократно водой, высушивалась сульфатом магния. Получено 126 г смеси продуктов с т. кип. $70\text{—}105^\circ$ при 5 мм. Перегнано 106 г вещества.

Первая фракция 25,8 г (24, %) 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропен-1 (II), т. кип. $53\text{—}58^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,0334; M_{RD} найдено 43,24; вычислено 42,03. Найдено %: Cl 21,84. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}$. Вычислено %: Cl 22,11.

После вторичной перегонки с помощью дефлегматора (40 см) из 7 г хлорида (II) выделены: 3 г (50,8%) *транс*-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-1 (II) т. кип. 61° при 12 мм; n_D^{20} 1,4685; d_4^{20} 1,0320, и 2,9 г (49,2%) *цис*-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-

пропена-1 (II), т. кип. 70° при 12 мм; n_D^{20} 1,4718; d_4^{20} 1,0441.

Вторая фракция 79,9 г (75,6%) 2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан(I), т. кип. $79-84^{\circ}$ при 3 мм; n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,1386; MR_D найдено 49,25; вычислено 48,32. Найдено %: C1 35,97. $C_5H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: C1 36,04.

Из 8 г хлорида (I) вышеописанным способом получены 3,4 г (48,5%) *транс*-2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (1), т. кип. 106° при 12 мм; n_D^{20} 1,4801; d_4^{20} 1,1356, и 3,6 г (51,5%) *цис*-2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (1), т. кип. 112° при 12 мм; n_D^{20} 1,4823; d_4^{20} 1,1474.

2-Фенил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (VI).

Смесь 5 г хлорида (I) и 15 мл сухого бензола в присутствии 2 г безводного хлористого алюминия кипятилась при $80-85^{\circ}$ в течение 18 часов (до окончания выделения хлористого водорода). Продукт промыт 10%-ным раствором едкого натра, затем несколько раз водой, высушен сульфатом магния. Получено 1,6 г (26,7%) 2-фенил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (VI), т. кип. $130-132^{\circ}$ при 3 мм; n_D^{20} 1,5220. Найдено %: C1 15,30. $C_{14}H_{19}ClO$. Вычислено %: C1 14,88. Получено 3 г непрореагировавшего хлорида.

2-Диметиламино-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (III). Через раствор 5 г 2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (I) в 30 мл сухого эфира пропущен ток диметиламина (привес 6 г). После обычной обработки получено 2 г (39,2%) 2-диметиламино-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (III), т. кип. $87-88^{\circ}$ при 3 мм; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,0126; MR_D найдено 57,45; вычислено 56,63. Найдено %: N 6,56. $C_{10}H_{20}ClNO$. Вычислено %: N 6,81; т. пл. пикрата 145° из спирта. Получено также 3,1 г исходного хлорида.

2-Диэтиламино-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (IV). 4 г хлорида (I) и 3 г диэтиламина оставлены при комнатной температуре. После соответствующей обработки получено 2,3 г (48,9%) 2-диэтиламино-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (IV); т. кип. $103-104^{\circ}$ при 4 мм; n_D^{20} 1,4725; d_{20}^4 1,0106; MR_D найдено 64,75; вычислено 65,87. Найдено %: N 5,96. $C_{12}H_{24}ClNO$. Вычислено %: N 5,99. Получено также 1,8 г исходного хлорида.

2-N-Пиперидил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (V). Раствор 7 г хлорида (I) и 7 г пиперидина в 20 мл сухого этанола кипятился в течение 16 часов. После удаления этанола под уменьшенным давлением продукт реакции обрабатывался обычным способом. Получено 3,1 г (31,4%) 2-N-пиперидил-2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (V), т. кип. $131-132^{\circ}$ при 4 мм; n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 1,0417; MR_D найдено 61,95; вычислено 61,05. Найдено %: N 5,35. $C_{13}H_{24}ClNO$. Вычислено %: N 5,70. Получилось обратно 4 г непрореагировавшего исходного хлорида.

1,2-Дибром-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропан (VII). К раствору 3,8 г 2-метил-3-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-2 (II) в 10 мл четыреххлористого углерода добавлено по каплям 3,8 г брома при 3—5°. После удаления растворителя получено 6,5 г (85,5%) 1,2-дибром-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (VII), т. кип. 125° при 3 мм; n_D^{20} 1,5390; d_4^{20} 1,6843; M_{R_D} найдено 59,61; вычислено 58,99. Найдено %: Br 50,21; Cl 10,96. $C_8H_{13}ClBr_2O$. Вычислено %: Br 49,92; Cl 11,08.

Гидрохлорирование 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-1 (II). Через смесь 6,5 г хлорида (II), 30 мл конц. соляной кислоты, 2 г однохлористой меди и 1 г хлористого аммония пропускался ток хлористого водорода. При интенсивном перемешивании температура реакционной смеси поддерживалась при 50°. Продукт разбавлен 30 мл воды, экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 4,2 г (53,1%) 2-хлор-2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропана (I), т. кип. 83—89° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4806.

2,2-Диметил-3(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-диоксан-1,5 (VIII). Смесь 8 г 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропена-1 (II), 3 г параформа и 8 мл 40% серной кислоты нагревалась в течение 10 часов при 100°. Обработка обычная. Получено 3,8 г (47,3%) 2,2-диметил-3(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-диоксан-1,5 (VIII), т. кип. 108—110° при 2 мм; n_D^{20} 1,4845; d_4^{20} 1,1638. M_{R_D} найдено 54,27; вычислено 53,78. Найдено %: Cl 16,20; C 54,42; H 8,26. Вычислено %: Cl 16,10; C 54,42; H 7,71.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1967

ՉԶԱԴԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XII. α,β -ԴԻՔԼՈՐՏԵՏԻՐԱԿՐՈՑՈՒՐԱՆԻ ՄԻԱՅՈՒՄԸ ԻԶՈՐՈՑԻԼՆԵՆ ԵՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ՊՐՈԴՈՒԿՏԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ Ե Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ α,β -դիքլորտետրահիդրոֆուրանը միանում է իզոբուտիլենին գոյացնելով ցիս- և տրանս-2-քլոր-2-մեթիլ-3-[3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ]պրոպաններ (I) և 2-մեթիլ-3-[3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ]պրոպեն-2-ներ (II), Վերջինս պղնձի քլորիդի ներկայությամբ հիդրոքլորելիս առաջացնում է քլորիդ (I), որը դիմեթիլ- և դիէթիլամինների ու պիպերիդինի հետ գոյացնում է համապատասխան երրորդային ամինները (III—V),

իսկ ալյումինիումի չոր քլորիդի ներկայությամբ ալկիլում է բենզոլը, տալով համապատասխան պրոդուկտը (VI): (II) քլորիդի վրա բրոմ ավելացնելիս կրկնակի կապը բրոմվում է, տալով դիբրոմ ածանցյալ (VII), իսկ 40 սոկոս-անոց ծծմբական թթվում պարաֆորմի հետ մտնում է Պրինսի ռեակցիայի մեջ, զույգանելով համապատասխան 1,5-դիօքսանը (VIII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Р. А. Куроян, А. О. Тосунян, ЖОрХ, 4, 51 (1968).
2. С. А. Вартанян, Р. А. Куроян, А. О. Тосунян, Арм. хим. ж., 20, 212 (1967).
3. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1966).
4. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 227 (1965).