

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА К СТИРОЛУ, *п*-МЕТИЛСТИРОЛУ И 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ВИНИЛФТАЛАНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

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

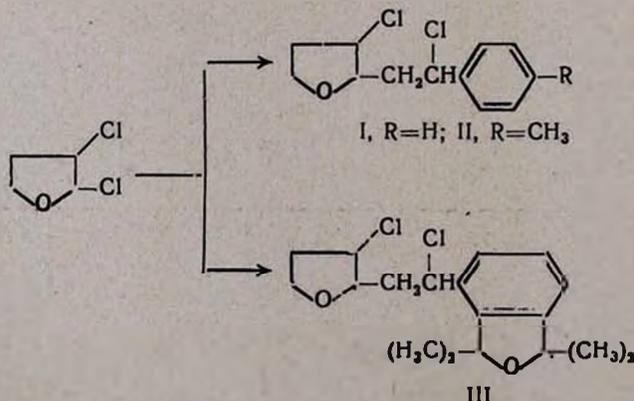
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 12 VII 1967

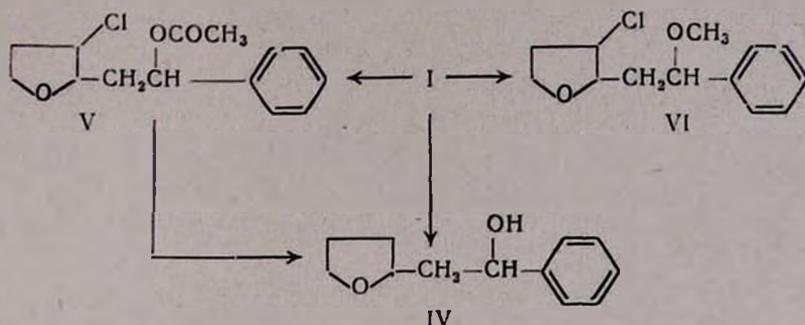
Показано, что 2,3-дихлортetraгидрофуран присоединяется к стиролу, *п*-метилстиролу и 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталану по правилу Марковникова, с образованием 1-хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (I), 1-хлор-1-*п*-толил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (II) и 1-хлор-1-(1',1',3',3'-тетраметил-4'-фталил)-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (III), соответственно. Изучены некоторые превращения хлоридов (I, II, III). Взаимодействием последних с первичными аминами получены бигетероциклические продукты (тетрагидрофуропиirroлидины (VIII)).

Табл. 1. библи. ссылок 2.

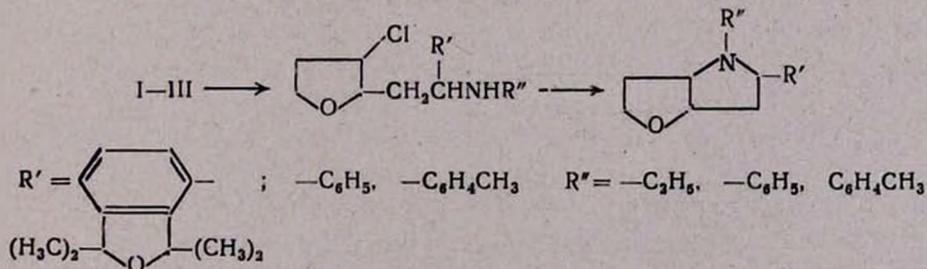
Известно, что α -хлорэфиры присоединяются к стиролу по правилу Марковникова [1]. Было показано также, что 2,3-дихлортetraгидрофуран вступает в реакцию с сопряженными диолефинами аналогично α -хлорэфирам [2]. В настоящей работе установлено, что 2,3-дихлортetraгидрофуран, в присутствии хлористого цинка, в растворе сухого эфира присоединяется к стиролу, *п*-метилстиролу и 4-винилфталану по правилу Марковникова, с образованием продуктов присоединения с хорошими выходами. Отметим, что для избежания осмоления продуктов реакции необходимо перед удалением растворителя пропустить эфирные растворы продуктов реакции через слой окиси алюминия.



1-Хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (I) гидролизуется в растворе карбоната калия с образованием 1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этанола-1 (IV). Последний получается также гидролизом 1-фенил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (V), в свою очередь полученного взаимодействием 1-хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана с ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты. Кроме того, хлорид (I) вступает в реакцию с метиловым спиртом в присутствии едкого кали, образуя 1-фенил-1-метокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (VI).



Интересные результаты получаются при взаимодействии аминов с 1-хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-этаном (I). Все наши попытки заместить атом хлора вторичными аминами остались безрезультатными. При этом обратно получается не вошедший в реакцию исходный хлорид (I). Однако реакция хорошо протекает с первичными аминами (этиламин, анилин, *n*-толуидин); при этом получают продукты, которые не содержат хлора. В ИК спектрах отсутствует NH группа. На основании этого и результатов элементарного анализа предполагаем, что образующиеся 1-фенил-1-амино-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этаны (VII) подвергаются внутримолекулярной циклизации с отщеплением хлористого водорода и образованием бигетероциклических продуктов—тетрагидрофуропирролидинов (VIII).



Экспериментальная часть

1-Хлор-1-фенил-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (I). К раствору 42,3 г (0,3 моля) 2,3-дихлортetraгидрофурана в 80 мл сухого эфира в присутствии 1 г свежерасплавленного хлористого цинка, по

каплям, прибавлено 31,2 г (0,3 моля) свежеперегнанного стирола. Реакционная масса интенсивно перемешивалась в течение 15 часов при 35—38°. После окончания реакции эфирный экстракт продукта реакции многократно промыт водой, высушен сульфатом магния, на следующий день пропущен через колонку (15×2,5 см) окиси алюминия. После удаления растворителя получено 55 г (74,8%) 1-хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана, т. кип. 134—136° при 2 мм, n_D^{20} 1,5480; d_4^{20} 1,2113. M_{RD} 64,22, вычислено 63,25. Найдено %: Cl 28,94. $C_{12}H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 28,98. Остаток—5 г смолы.

1-Хлор-1-п-толил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (II). К смеси 80 мл сухого эфира, 34 г 2,3-дихлортetraгидрофурана и 1 г хлористого цинка прибавлено по каплям 28 г п-метилстирола. После проведения реакции и обработки вышеописанным способом получено 45 г (72%) 1-хлор-1-п-толил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана; т. кип. 157—158° при 4 мм, n_D^{20} 1,5475; d_4^{20} 1,1887. M_{RD} 69,12, вычислено 67,87. Найдено %: Cl 26,96. $C_{12}H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 27,41. Остаток—6,3 г смолы.

1-Хлор-1-(1',1',3',3'-тетраметил-4'-фталил)-2-(3''-хлор-2''-тетрагидрофурил)этан (III). Из 28,2 г 2,3-дихлортetraгидрофурана и 40,4 г 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталана в 100 мл сухого эфира, в присутствии 1,5 г хлористого цинка вышеописанным способом получено 35 г (51,0%) 1-хлор-1-(1',1',3',3'-тетраметил-4'-фталил)-2-(3''-хлор-2''-тетрагидрофурил)этана (III); т. кип. 166—168° при 3 мм, т. пл. 84—85° (из петрол. эфира). Найдено %: C 63,35; H 6,91; Cl 20,60. Вычислено %: C 62,97; H 7,00; Cl 20,70. Выделено также 12,5 г не вошедшего в реакцию 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталана и 3 г смолы.

1-Фенил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (V). Смесь 12,25 г хлорида (I), 4,1 г ацетата натрия и 15 мл уксусной кислоты кипятилась с обратным холодильником при 100° в течение 16 часов. После удаления растворителя в слабом вакууме продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния и пропущен через колонку (15×2,5 см) с окисью алюминия. Получено 9,5 г (70,8%) 1-фенил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (V); т. кип. 157—159° при 3 мм; n_D^{20} 1,6050. Найдено %: Cl 13,00. $C_{14}H_{17}ClO_3$. Вычислено %: Cl 13,22.

1-п-Толлил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (V). Из 13 г хлорида (II), 4,1 г ацетата натрия в 15 мл уксусной кислоты вышеописанным способом получено 9,3 г (65,9%) 1-п-толил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана; т. кип. 166—167° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,5990. Найдено %: Cl 12,98. $C_{15}H_{19}ClO_3$. Вычислено %: Cl 12,56.

1-Фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этанол-1 (IV). 5 г 1-фенил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (V) гидролизовано в 45 мл 10%-ного водного раствора едкого кали в течение 12 часов при 60—65°. После обычной обработки получено 2,9 г (63,0%) 1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этанола-1; т. пл. 67—68° (из

петрол. эфира). Найдено %: Cl 15,20. C₁₂H₁₃ClO₂. Вычислено %: Cl 15,67.

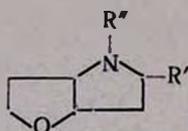
1-Метокси-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (VI).

К смеси 1,85 г порошкообразного едкого кали и 15 мл метанола по каплям прибавлено 8 г хлорида (I). Реакция длилась 15 часов при 60—65°. После обработки получено 4,3 г (61,4%) 1-метокси-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана; т. кип. 141—143° при 5 мм; n_D²⁰ 1,5650. Найдено %: Cl 16,15. C₁₃H₁₇ClO₂. Вычислено %: Cl 16,38.

Тетрагидрофуро-(3,2-в)-1,2-дизамещенные пирролидины (VIII).

Смесь 0,1 моля одного из хлоридов (I—III) и 0,3 моля первичного амина (этиламин, анилин, *n*-толуидин) в 30—35 мл сухого этанола нагревалась при 60—65° (в случае этиламина опыт проводился в запаянной ампуле) в течение 12—15 часов. После удаления этанола под уменьшенным давлением остаток подкислен концентрированной соляной кислотой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Водный раствор солей органических оснований нейтрализован поташем; полученные амины экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Из экстракта нейтральных продуктов получены не вошедшие в реакцию хлориды (I, II, III). Выходы и константы полученных тетрагидро(3,2-в)-1,2-двухзамещенных пирролидинов приведены в таблице.

Таблица



R''	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	31,8	пикрат* 86—77 (этанол)	54,65	5,02	12,13	54,05	4,95	12,55
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	31,5	114—115 (этанол)	81,43	7,12	5,00	81,50	7,17	5,28
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	24,2	74—75 (этанол)	81,60	7,68	5,10	81,72	7,52	5,01
C ₆ H ₅	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	39,3	Густая** жидкость	81,59	7,71	5,07	81,72	7,52	5,01
C ₆ H ₅	C ₁₁ H ₁₅ O	23,4	193—194 (этанол)	78,89	8,11	3,76	79,33	7,98	3,85

* Т. кип. 120—122°/4 мм; n_D²⁰ 1,5370; d₄²⁰ 1,0478; MR_D 64,67; выч. 64,73.

** Т. кип. 190—192°/3 мм; n_D²⁰ 1,6060.

ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XVII, 2,3-ԴԻՔԼՈՐՏԵՏԻՐԱԶԻԻՐՈՅՈՒՐԱՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈՒԽՆ, պ-ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈՒԽՆ ԵՎ 1, 1, 3, 3-ՏԵՏԻՐԱՄԵԹԻԼ-4- ՎԻՆԻԼՅԹԱԼԱՆԻՆ, ՍՏԱՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԳՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. 2. ԿՈՒՌՑԱՆ, 2. 2. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Ս. 2. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

2,3-Դիքլորտետրահիդրոֆուրանը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում է ստիրոլին, պ-մեթիլստիրոլին և 1, 1, 3, 3-տետրամեթիլ-4-վինիլֆթալանին Մարկովնիկովի կանոնի համաձայն, գոյացնելով 1-քլոր-1-ֆենիլ-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթան (I), 1-քլոր-պ-տոլիլ-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթան (II) և 1-քլոր-1-(1', 1', 3', 3',-տետրամեթիլ-4'-ֆթալիլ)-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթան (III):

1-Ֆենիլ-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթանով-1-ը (IV) ստացվում է 1-ֆենիլ-1-ացետոֆաի-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթանի (V) հիդրոլիզով, իսկ (V) միացությունը քլորիդը նատրիումի ացետատի հետ քացախաթթվի միջավայրում տաքացնելիս:

Առաջնային ամինների հետ (էթիլամին, անիլին պ-տոլուիդին) (I), (II) և (III) քլորիդների փոխազդումով ստացվել են մի շարք երկհետերոցիկլիկ միացություններ (VIII) —տետրահիդրոֆուրո-(3,2-ն)-1,2-երկտեղակալված պիրոլիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, 15, 443 (1962); Арм. хим. ж., 19, 286 (1966).
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян, Изв. АН АрмССР, 18, 227 (1965); С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, А. О. Тосунян, Арм. хим. ж., 20, 212 (1967); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОргХ, 2, 610 (1966).