ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 11, 1970

УДК 542.91+547.722.3

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОДИНЕНИЙ

XXIII. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-4-(3′-ХЛОР-2′-ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)ТЕТРАГИДРОФУРАНОНА-3

С. А. ВАРТАНЯН, А. О. ТОСУНЯН и Л. М. КОСТОЧКА

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

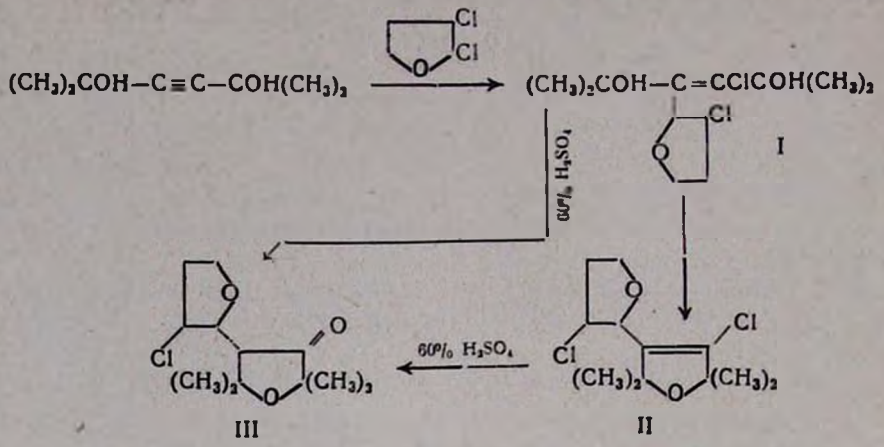
Поступило 27 XII 1969

α,β-Дихлортетрагидрофуран в присутствии безводного хлористого цинка или хлористого алюминия присоединяется к 2,5-диметилбутин-3-диолу-2,5 с образованием 2,5-диметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I) и продукта его циклизации — 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II). При сернокислотном гидролизе из продуктов I и II образуется один и тот же продукт—2,2,5,5-тетраметил-4(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранон-3. Изучены некоторые превращения последнего.

Библ. ссылок 3.

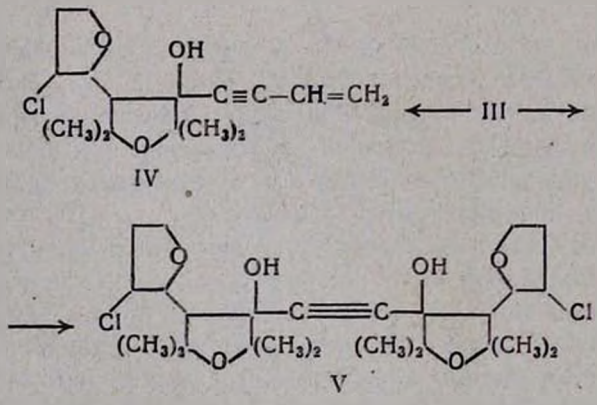
Ранее нами было показано, что α,β-дихлортетрагидрофуран присоединяется к олефинам [1] и диолефинам [2], Кроме того, было установлено, что простые алифатические хлорэфиры присоединяются к тетраметилбутиндиолу-1,4 [3]. В настоящей работе приводятся данные о присоединении α,β-дихлортетрагидрофурана к тетраметилбутиндиолу и некоторых превращениях продукта присоединения.

Установлено, что α,β-дихлортетрагидрофуран в присутствии хлористого цинка или безводного хлористого алюминия присоединяется к тетраметилбутиндиолу-1,4 с образованием смеси двух соединений: 2,5-диметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетратидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I) и 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II). Оба они подвергаются сернокислотному гидролизу в 60%-ной серной кислоте, причем в случае первого продукта в результате сернокислотного гидролиза и одновременной циклизации при комнатной температуре образуется 2,2,5,5-тетраметил-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранон-3 (III), получающийся также в результате сернокислотного гидролиза II, но при более высокой температуре—80—90°.

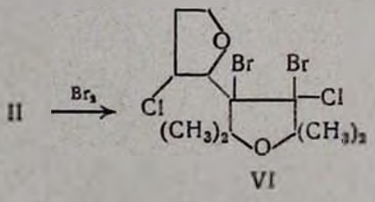


В ИК спектре I найдены характерные полосы колебаний двойной связи при 1625 $см^{-1}$ и гидроксильной группы при 3390 и 3325 $см^{-1}$ Для продукта II — 1630 $см^{-1}$ (двойная связь) и 1160 $см^{-1}$ (эфирный кислород в цикле). В ИК спектре фуранона III найдена характерная полоса колебаний карбонильной группы—1718 $см^{-1}$.

Фуранон III вступает в реакцию конденсации с ацетиленом и бромвинилмагнием с образованием ожидаемого винилацетиленового спирта IV и ацетиленового гликоля V.



Бромированием продукта II в растворе четыреххлористого углерода получено соответствующее дибромпроизводное—2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-3,4-дибром-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)тетрагидрофуран (VI)



Экспериментальная часть

Присоединение α,β-дихлортетрагидрофурана к тетраметилбутиндиолу-1,4. а) К раствору 75 *г* (0,53 моля) 1,4-тетраметилбутиндиола-1,4 в 200 *мл* сухого эфира добавлено 3 *г* свежеплавленого хлористого цинка. При перемешивании добавлено по каплям 75 *г* (0,53 моля) α,β-дихлортетрагидрофурана. Перемешивание при комнатной температуре длилось 10 дней. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 116 *г* вещества, перегнавшегося в интервале 40—130°/5 *мм*, смолы 12 *г*. При фракционировании отгона получено:

I фракция—56,5 *г* (54,1%) 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)2,5-дигидрофурана (II), т. кип. 46—48°/5 *мм*; n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,1119; MR_D 67,29, вычислено 65,77. Найдено %: C 54,21; H 7,00; Cl 27,02. $C_{12}H_{18}O_2Cl_2$. Вычислено %: C 54,34; H 6,78; Cl 26,79.

II фракция—48 *г* (45,9%) 2,5-диметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I), т. кип. 115—117°/3 *мм*; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,1552; MR_D 70,08, вычислено 69,37. Найдено %: Cl 24,80. $C_{12}H_{20}O_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 25,09.

б) Из 45 *г* тетраметилбутиндиола-1,4 и 45 *г* α,β-дихлортетрагидрофурана в растворе 150 мл сухого эфира в присутствии 5 *г* безводного хлористого алюминия в условиях предыдущего опыта получено:

24,2 *г* (49,4%) продукта I, т. кип. 54—56°/6 *мм*; n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,1115.

24,8 *г* (50,6%) продукта II, т. кип. 113—116°/3 *мм*; n_D^{20} 1,4839; d_4^{20} 1,1500; смолы 5 *г*.

Сернокислотный гидролиз 2,5-диметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I). Смесь 32 *г* (0,11 моля) 2,5-диметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-3-гексендиола-2,5 (I) и 80 *мл* 60%-ного водного раствора серной кислоты перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 суток (при этом выделялся хлористый водород). Реакционная масса разбавлена 150 *мл* воды, органический слой экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получено 12 *г* (43,2%) 2,2,5,5-тетраметил-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранона-3 (III); т. кип. 44—46°/4 *мм*; n_D^{20} 1,4460; d_4^{20} 1,0530; MR_D 62,40, вычислено 61,28. Найдено %: Cl 14,24. $C_{12}H_{19}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 14,19. Смола 6 *г*; т. пл. динитрофенилгидразона 142° (из спирта).

Сернокислотный гидролиз 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II). В условиях предыдущего опыта из 20 *г* (0,075 моля) 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-2,5-дигидрофурана (II) в 70 *мл* 60%-ной серной кислоты при 80—90° в течение 12 часов получено 4 *г* 2, 2, 5, 5-тетраметил-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)тетрагидрофуранона-3 (III), т. кип. 46—47°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4458; т. пл. динитрофенилгидразона 142° (из спирта). Проба смешения динитрофенилгидразона с динитрофенилгидразоном преды-

дущего образца не дала депрессии. Получено обратно 11 *г* не вошедшего в реакцию продукта II.

4-[2′,2′,5′,5′-Тетраметил-3′-окси-4′-(3″-хлор-2″-тетрагидрофурил)-3′-тетрагидрофурил]-бутен-1-ин-3 (IV). Из 2 *г* магния и 10 *г* этилбромида в 25 *мл* сухого эфира получен этилмагнийбромид, охлажден до—12°, пропущен ток винилацетилена (15 *мл*). На следующий день смесь перемешивалась в течение 30 минут при комнатной температуре, затем была охлаждена до—10° и по каплям добавлено 6,5 *г* 2,2,5,5-тетраметил-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-тетрагидрофуранона-3 (III), растворенного в 10 *мл* сухого эфира. Через 5 часов к смеси добавлено по каплям 15 *мл* 8%-ной соляной кислоты. Эфирный слой промыт раствором поташа, затем водой до нейтральной реакции, высушен сульфатом магния. Получено 4,9 *г* карбинола IV (62,0%), т. кип. 95—97°/4 *мм*; n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,0773; MR_D 82,01, вычислено 78,90. Найдено %: C 64,91; H 7,40; Cl 12,02. $C_{18}H_{23}O_3Cl$. Вычислено %: C 64,32; H 7,71; Cl 11,89.

бис-[2,2,5,5-Тетраметил-3-окси-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)-3-тетрагирофурил]ацетилен. К 50 *мл* сухого эфира добавлено 15 *г* порошкообразного едкого кали и смесь охлаждена до—12—15°. Затем при интенсивном перемешивании в течение 1 часа прибавлено по каплям 19 *г* фуранона III; одновременно пропускался ток ацетилена. На следующий день продукт реакции был гидролизован при 0° с помощью разбавленной соляной кислоты. Эфирный слой нейтрализован поташом, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 8 *г* ацетиленового гликоля V, т. кип. 165—168°/3 *мм*; n_D^{20} 1,4901; d_4^{20} 1,1011; MR_D 136,74, вычислено 133,01. Найдено %: C 59,68; H 8,26; Cl 13,10. $C_{26}H_{42}O_6Cl_2$. Вычислено %: C 59,88; H 8,26; Cl 13,62.

2,2,5,5-Тетраметил-3-хлор-3,4-дибром-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил тетрагидрофуран (VI). К раствору 5*г* (0,018 моля) продукта II в 20 *мл* четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании добавлено по каплям 3,7 *г* брома. этом температура не превышала 5°. На следующий день после удаления растворителя получено 7 *г* (87%) 2,2,5,5-тетраметил-3-хлор-3,4-дибром-4-(3′-хлор-2′-тетрагидрофурил)тетрагидрофурана (VI), т. кип. 104—106°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5510. Найдено %: Br 38,02; Cl 15,18. $C_{12}H_{18}O_2Cl_2Br_2$. Вычислено %: Br 37,64, Cl 16,71.

ՉՀԱԳԵՑԱՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIII. 2,2,5,5-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-(3′-ՔԼՈՐ-2′-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԻԼ) ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆՈՆ-3-Ի ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Լ. Մ. ԿՈՍՏՈՉԿԱ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

α,β-Դիքլորտետրահիդրոֆուրանը ինչպես ցինկի քլորիդի, նույնպես և ալյումինիումի քլորիդի ներկայությամբ միանում է տետրամեթիլբուտինդիոլ-

1,4-ին առաջացնելով 2,5-դիմեթիլ-3-քլոր-4-(3′-քլոր-2′-տետրահիդրոֆուրիլ)-3-հեքսենդիոլ-2,5 (I) և նրա ցիկլացված պրոդուկտը՝ 2,2,5,5-տետրամեթիլ-3-քլոր-4-(3′-քլոր-2′-տետրահիդրոֆուրիլ)-3,4-դիհիդրոֆուրանոն (II)։

I և II պրոդուկտները 60%-անոց ծծմբական թթվում ենթարկվում են ծծմբաթթվական հիդրոլիզի, գոյացնելով միևնույն նյութը՝ 2,2,5,5-տետրամեթիլ-4-(3′-քլոր-2′-տետրահիդրոֆուրիլ)տետրահիդրոֆուրանոն-3 (III)։

Վինիլացետիլենի և ացետիլենի հետ վերջինիս (III) կոնդենսումով ստացել ենք վինիլացետիլենային կարբինոլ (IV) և ացետիլենային գլիկոլ (V), իսկ II միացության բրոմացմամբ սինթեզել ենք համապատասխան դիբրոմիդ (VI)։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. А. Куроян, А. О. Тосунян, С. А. Вартанян*, Арм. хим. ж., 22, 156 (1969).
2. *С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян*, ЖОрХ, 2, 610 (1969).
3. *С. А. Вартанян, А. О. Тосунян*, Изв. АН Арм. ССР, 17, 655 (1964).