

РЕАКЦИЯ бис-ХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ОЛЕФИНАМИ
 СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН, А. А. МАНУКЯН и П. И. КАЗАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VII 1970

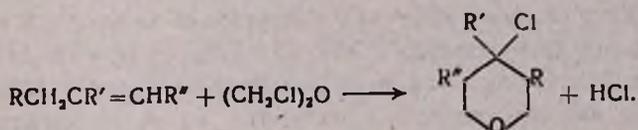
Описана реакция бис-(α -хлорметилового) эфира с моноолефинами, приводящая к производным тетрагидропиранов. Рассматривается механизм реакции.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

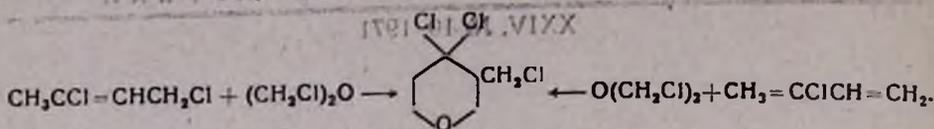
При изучении реакции бис-(α -хлоралкиловых) эфиров с различными непредельными системами (винилацетиленовые, дивинилацетиленовые и др.) в ряде случаев наблюдалось (иногда в значительных количествах) выделение хлористого водорода. Близкое исследование реакции бис-(α -хлоралкиловых) эфиров с моноолефинами и рядом диеновых углеводородов показало, что она тоже сопровождается выделением хлористого водорода.

В настоящем сообщении приводятся данные по исследованию реакции бис-(α -хлорметилового) эфира с рядом моноолефинов, проведенному с целью выяснения причин и условий протекания реакции с выделением хлористого водорода.

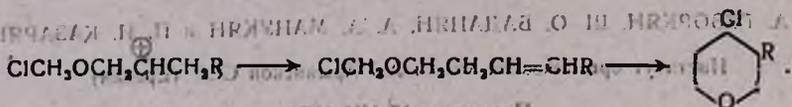
Наши исследования показали, что если олефин вводить в реакцию с бис-(α -хлорметиловым) эфиром очень медленно, то, наряду с продуктами бис-присоединения [1], в значительных количествах образуются хлорпроизводные тетрагидропиранов по следующей общей схеме:



Строение полученных хлорпроизводных тетрагидропиранов доказано данными ИК спектроскопии, элементного анализа и встречным синтезом. Так, при взаимодействии 1,3-дихлорбутена-2 с бис-(α -хлорметиловым) эфиром получается 3-(хлорметил)-3,4-дихлортетрагидропиран, идентичный с известным в литературе образцом [2].



Такой ход реакции можно объяснить тем, что карбониевый ион, образующийся на первой стадии реакции стабилизируется с выбросом протона, а получающийся хлорметиловый эфир аллилкарбинола циклизуется в хлорпроизводное тетрагидропирана по следующей схеме:



Однако если реакция действительно идет с промежуточным образованием классического карбониевого иона, тогда трудно объяснить, почему депротонирование промежуточного карбониевого иона приводит к образованию преимущественно хлорметилового эфира аллилкарбинола, а не смеси соответствующих хлорметиловых эфиров аллилового спирта и аллилкарбинола.

Наблюдаемые факты, очевидно, говорят о том, что если в ходе реакции действительно образуются карбониевые ионы, то они по своим свойствам отличаются от классических [3]. Видимо, этим следует объяснить образование шестичленного цикла и значительную стереоспецифичность реакции.

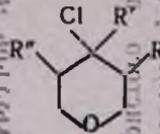
Реакция пиранообразования катализируется обычными катализаторами присоединения α -хлоралкиловых эфиров к непредельным системам галогидными соединениями цинка, висмута, ртути, олова, алюминия и т. д. Оказалось, что хлористая медь, прибавленная в качестве сокатализатора к указанным соединениям металлов, в некоторых случаях повышает выход целевого продукта на 25%. Так, если реакция гексена-1 с бис-(α -хлорметиловым) эфиром в присутствии хлористого цинка дает 3-метил-4-хлортетрагидропиран с выходом 22%, то при катализе смесью хлористого цинка и хлористой меди выход его достигает 47%. Роль сокатализатора, видимо, сводится к тому, что он своим электрофильным влиянием затрудняет атаку анионов хлора на промежуточно образующийся карбониевый центр и, таким образом, содействует депротонированию последнего.

Экспериментальная часть

Хроматографический контроль хлорпроизводных тетрагидропиранов проводили на приборе УХ-2 на набивных колонках (150, 250 и 420 см) с жидкими фазами полиэтиленгликоль-1500 (1 и 7%), трициан-

Исходный олефин	R	R'	R''	Выход, %		Т. кип., °C/мм. рт.ст.
				ZnCl ₂	SnCl ₄	
CH ₂ CH=CH ₂	H	H	H	7	39,5	51—52/11
C ₂ H ₅ CH=CH	CH ₃	H	H	21	37	59—60/11
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	H	CH ₃	H	26	35	44—45/12
<i>n</i> -C ₄ H ₇ CH=CH ₂	C ₂ H ₅	H	H	28	35,5	78/21
<i>n</i> -C ₄ H ₉ CH=CH ₂	C ₂ H ₇	H	H	25	46	91/16
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ CH=CH ₂	C ₄ H ₉	H	H	50,9	—	77—79/3
CH ₂ CCl=CHCH ₃	CH ₃	Cl	H	15	25	54—55/4
(CH ₂) ₄ CH=CH	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	25	38	87/7
CH ₂ CCl=CHCH ₂ Cl	CH ₂ Cl	Cl	H	40	—	104/13

[2]



Таблица

		А п а л н з. °о					
		С		И		Сі	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,4560	1,0261	49,76	7,12	49,7	7,4	29,0	29,4
1,4470	1,0368	52,94	8,5	53,5	8,1	26,49	26,3
1,4480	1,0547	53,60	8,5	53,53	8,17	28,2	26,4
1,4585	1,0736	56,40	8,77	56,9	8,72	23,50	24,0
1,4630	1,0398	58,86	9,15	59,07	9,23	22,34	21,84
1,4635	1,0287	61,55	9,65	61,18	9,63	19,65	20,11
1,4655	1,3674	42,50	6,00	42,60	8,91	41,25	42,11
1,4690	1,1296	58,70	8,04	59,8	8,0	21,3	22,1
1,5050	1,3781	42,50	5,80	42,60	5,91	41,25	42,01

этокситропан (1 и 3%) на инертных носителях марки хромсорб G, W и целит-545. Температуру колонки, а также скорость газа-носителя (азот) варьировали так, чтобы избежать возможных ошибок при идентификации образцов проб.

Взаимодействие бис-(α -хлорметилового) эфира с олефинами в присутствии хлористого цинка. В смесь 1—1,5 г свежеплавленного хлористого цинка, 11,5 г (0,1 моля) бис-(α -хлорметилового) эфира и 20—30 мл сухого серного эфира при кипении эфира в течение 4—6 часов через разбавитель вносят 0,08 моля олефина (подачу газообразных олефинов проводили без разбавителя). Реакционную смесь оставляют на ночь, промывают водой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт обрабатывают раствором поташа, промывают водой и высушивают сульфатом магния. После удаления растворителя разгонкой выделяют хлорпроизводные тетрагидропиранов. Выходы и некоторые физико-химические константы последних приводятся в таблице.

Взаимодействие бис-(α -хлорметилового) эфира с олефинами в присутствии хлористого цинка и хлористой меди. Опыт проводят аналогично описанному с той лишь разницей, что вместе с хлористым цинком вносят хлористую медь с таким расчетом, чтобы соотношение $ZnCl_2 : CuCl$ составляло от 1:1 до 1:5. При обработке эфирный экстракт несколько раз промывают раствором хлористого аммония и водой (табл.).

Բիս-(α -քլորմեթիլ) եթերի Ռեակտիվն Օլեֆինների Հետ ՏեճրԱշխրհագրությունների Սինթեզ

Ա. Ա. Գեվորգյան, Շ. Շ. Բադանյան, Ա. Ա. Մանուկյան և Փ. Ի. Կազարյան

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ցիկլի քլորիդի կամ ցիկլի քլորիդի և պղնձի քլորիդի ներկայությամբ բիս-(α -քլորմեթիլ) եթերի և մի շարք մոնոօլեֆինների ռեակցիան հանդիսանում է տետրահիդրոպիրանների առաջացման:

Առաջարկվում է մի մեխանիզմ, որի համաձայն ենթադրվում է, որ այդ փոխազդողան ընթանում է միջանկյալ կամըրթիկային կարոտիոնային իոնի գոյացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. Мамедов, Т. Н. Джалилов, ЖОХ, 33, 846 (1963).
2. С. А. Варганян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 15, 259 (1962).
3. D. Bethel, V. Gold, Carbonium Ions, L—N. Y., 1967.
4. Усп. орг. химии, т. 4, Изд. «МИР», Москва, 1966, стр. 327.