

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК:662.164+547.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\alpha$ -ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ЭФИРОВ  
 С 1-ГАЛОГЕН-2-ВИНИЛАЦЕТИЛЕНАМИ

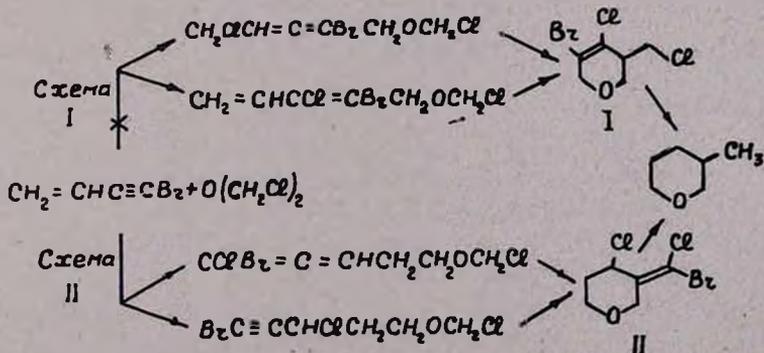
А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН и А. А. МАНУКЯН  
 Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Получено 20 XII 1971

*Бис-хлорметилловый эфир* циклоалкилируется 1-бром-2-винилацетиленом с образованием 3-(хлорбромметил)-4-хлортетрагидропирана. С целью доказательства строения последнего изучена реакция некоторых 1-галоген-2-алкенилацетиленов с  $\alpha$ -хлорметилловыми эфирами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В ходе исследования реакции циклоалкилирования *бис- $\alpha$ -галоген-эфиров* непредельными системами [1] нами было замечено, что в отличие от винилизопротенил- и дивинилацетилена [2] с *бис-хлорметилловым* эфиром винилацетилен и алкилвинилацетилены дают смесь продуктов, из которых не удастся выделить производное пирана. Однако неожиданным образом выяснилось, что реакция с 1-бром-2-винилацетиленом идет с образованием аддукта, гидрирование которого приводит к 3-метилтетрагидропирану. Как и в случае диеновых [1] и дивинилацетиленовых [2] соединений, аддуктообразование *бис-хлорметилового* эфира с 1-бром-2-винилацетиленом представляется двумя последовательными реакциями, на первой стадии которых происходит образование непредельного хлорэфира, а на второй идет циклизация. Для 1-бром-2-винилацетилена можно написать две различные схемы, включающие атаку электрофильной частицы на ацетиленовый и этиленовый атомы углерода с последующей циклизацией промежуточно генерируемых непредельных хлорэфиров.

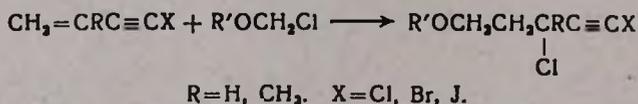


Поэтому мы полагали, что выбор между структурами I и II можно сделать на основании определения порядка присоединения  $\alpha$ -хлорированных эфиров к 1-галоген-2-алкенилацетиленам.

Вопрос порядка присоединения  $\alpha$ -галогенированных эфиров к винилацетилену и его производным в литературе рассматривался разными исследователями [3]. Ими было показано, что в этих системах местом электрофильной атаки почти всегда становится ацетиленовый, а не этиленовый атом углерода. Исключением является изопропенилацетилен, который при взаимодействии с небольшим количеством (около 10%) хлорметилового эфира образует также продукт присоединения по этиленовой связи [4]. Изменение порядка присоединения электрофильного агента авторами не рассматривается, хотя и очевидно, что оно вызвано повышением нуклеофильной активности двойной связи по сравнению с ней в винилацетиленовой системе.

Исходя из данных литературы, можно было отдать предпочтение схеме I, так как атом галогена, благодаря своему электроноакцепторному влиянию, должен был значительно уменьшить активность системы к электрофильным реакциям. Но тот факт, что в отличие от алкилзамещенных производных винилацетилена 1-бром-2-винилацетилен легко вовлекался в реакцию пиранообразования, заставил усомниться в применимости общепринятой схемы.

С целью проверки этого обстоятельства нами исследована реакция 1-галоген-2-алкенилацетиленов с хлорметиловыми эфирами. При помощи этих реагентов, имеющих только один активный атом хлора, мы намеревались фиксировать промежуточный фрагмент, замыкающийся в случае бис-хлорметилового эфира в шестичленный цикл. Исследования показали, что 1-бром-2-винилацетилен, а также 1-хлор-2-винилацетилен, 1-йод-2-винилацетилен и 1-бром-2-изопропенилацетилен с различными хлорэфирами реагируют в присутствии хлористого цинка согласно следующему уравнению:



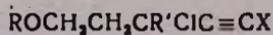
Строение полученных продуктов доказано данными ИК спектроскопии, показавшей необычно интенсивное для двузамещенной ацетиленовой связи поглощение в области 2210—2220 см<sup>-1</sup>, характерное для соединений со связью  $\equiv\text{CX}$ . Кроме того, получающиеся аддукты легко окисляют раствор Cu(I) [5].

Во всех случаях в некотором количестве образуются также алленовые дигалогенпроизводные (поглощение в области  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1959 см<sup>-1</sup>).

Общность приведенной схемы для 1-галоген-2-алкенилацетиленов и различных  $\alpha$ -хлорэфиров (см. табл.) позволяет полагать, что аналогично реагирует также бис-хлорметиловый эфир, с той лишь разницей, что промежуточно образовавшийся хлорэфир гомопротарпилкарбинола (или соответствующее алленовое производное) циклизуется в 3-(хлорбромметил)-4-хлортетрагидропиран (схема II).

Полученные данные по реакции  $\alpha$ -хлорированных эфиров с 1-галоген-2-винилацетиленами, кроме вышеуказанных, очевидно говорят о том, что вызывать реакцию по этиленовой связи винилацетиленовой системы можно не только ее активацией электронодонорными заместите-

R	R'	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм
CH <sub>3</sub>	H	Cl	15	49—50/4
CH <sub>3</sub>	H	Br	35	71/4
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Br	50	78/2
CH <sub>3</sub>	H	J	34	75—76/2
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	H	J	15	83—84/3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	J	45	101—103/2
<i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Br	55	76/2
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	32	65/4
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	35	70/3
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	Br	30	120—122/5
<i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	37	74/5
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	40	76/5
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	40	78—80/5



Таблица

п <sup>20</sup> <sub>D</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %					
		найдено		вычислено		найдено Cl (Br)	вычислено Cl (Br)
		С	Н	С	Н		
1,1747	1,4780	43,36	4,69	43,11	4,79	42,50	42,51
1,4515	1,5150	34,00	3,43	34,04	3,78	17,00	16,78
1,3623	1,5105	40,10	5,43	40,08	5,01	14,45	14,82
1,6916	1,5525	28,00	3,30	27,85	3,09	14,25	13,73
1,5755	1,5550	30,60	3,68	30,82	3,67	13,00	13,02
1,5271	1,5500	33,33	4,22	33,50	4,18	12,17	12,38
1,3519	1,5102	39,85	5,30	40,08	5,01	14,44	14,82
1,4098	1,5190	37,70	4,30	37,25	4,43	(36,11)	(36,47)
1,3566	1,5000	39,56	5,22	40,08	5,01		
1,4893	1,5210	32,41	4,29	32,30	3,46	26,90	27,30
1,3903	1,5235	42,92	5,53	42,60	5,52	14,10	14,00
1,3637	1,5210	42,13	4,92	42,60	5,52	13,70 (32,00)	14,00 (31,55)
1,3760	1,5075	35,05	4,40	35,03	4,01	25,75 (28,81)	25,91 (29,19)

лями (например, изопропенилацетилен [4]), но и пассивированием ацетиленовой связи (1-галоген-2-алкенилацетилены).

### Экспериментальная часть

4-Хлор-3-(хлорбромметилен)тетрагидропиран. К перемешивающейся смеси: 12 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира, 1 г хлористого цинка и 20 мл диэтилового эфира при 35° в течение 3 часов по каплям прибавили 14 г (0,1 моля) 1-бром-2-винилацетилена. Смесь нагревали еще 2 часа, вылили в воду, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промыли раствором поташа, водой и после высушивания над сульфатом натрия разогнали. Выделили 8,4 г (34%) вещества с т. кип. 85—88°/2 мм;  $d_4^{20}$  1,5700;  $n_D^{20}$  1,5440. Найдено %: С 29,85; Н 3,08; Cl + Br 61,43.  $C_8H_7Cl_2BrO$ . Вычислено %: С 29,21; Н 2,84; Cl + Br 61,38.

При восстановлении полученного продукта водородом в момент выделения по методике, описанной нами ранее [2], образуется 3-метилтетрагидропиран, идентифицированный газожидкостной хроматографией (прибор УХ-2) с пламенно-ионизационным детектором на колонке с хроматоном -NAW-HMDS, на который нанесено 7% полиэтиленгликоля 1500, при температуре колонки 95, 115 и 135° и скорости газа-носителя—(азот) 40—60 мл/мин.

Присоединение хлорметилового эфира к 1-галоген-2-алкенилацетиленам. Опыт проводили в условиях, описанных выше. Константы синтезированных соединений приведены в таблице. В ИК спектре этих соединений имеется интенсивное поглощение в области 2210—2220  $cm^{-1}$ . Такое же интенсивное поглощение появляется при 2210  $cm^{-1}$  для связи  $\equiv C-H$  галоген у 1-бром-2-винилацетилена.

### α-ԲՐՈՐԵԹԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-ՀԱԼՈԳԵՆ-2-ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԿԻՍԿՆԻՆԻՆԵՐԻ ԸՆՏ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Բիս-քլորմեթիլեթերի և 1-բրոմ-2-վինիլացետիլենի փոխազդմամբ գոյանում է 3-(քլորբրոմմեթիլեն)-4-քլորտետրահիդրոպիրան: Վերջինիս կառուցվածքն ապացուցելու համար ուսումնասիրվել է 1-հալոգեն-2-վինիլ (և իզոպրոպենիլ)ացետիլենների հետ քլորմեթիլեթերների ռեակցիան: Այս փոխազդման հետևանքով առաջանում են ացետիլենային հալոգենեթերներ:

### INTERACTION OF α-HALOGENATED ETHERS WITH 1-HALOGEN-2-VINYLAETHYLENE

A. A. GEVORKIAN, Sh. H. BADANIAN and A. A. MANUKIAN

Interaction of bis-chloromethyl ether with 1-bromo-2-vinylacetylene leads to cyclization and 3-(chlorobromomethylene)-4-chlorotetrahydropyran:

formation. To determine the structure of this compound the reactions of a number of 1-halogen-2-alkenylacetylenes with  $\alpha$ -chloromethyl ethers has been studied.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 259 (1962); А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, ХГС, 1971, 997, А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 909, (1971); А. А. Геворкян, М. О. Баданян, А. Ц. Малхасян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 587 (1972).
2. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 623 (1972).
3. H. Gross, E. Hoft, Angew. Chem., 79, 358 (1967).
4. С. А. Варганян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 184 (1964).
5. Успехи органической химии, Изд. «Мир», т. 4, М., 1966, стр. 239.