

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 662.164+61.715.3 547.31+547.812

О РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ *бис*-ХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 1,3-ДИЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

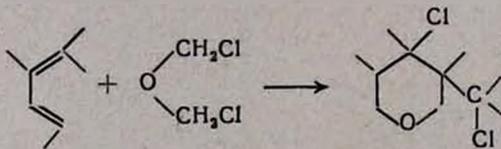
Поступило 3 XII 1971

Реакция *бис*-хлорметилового эфира с 1,3-диеновыми углеводородами сопровождается выделением хлористого водорода в результате неустойчивости аддуктов.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

В предыдущих сообщениях было показано, что при взаимодействии  $\alpha$ -галогенированных *бис*-эфиров с бутадиеном [1], изопреном и хлоропреном [2] образуются производные тетрагидропирана. Найденный путь синтеза галогенпроизводных тетрагидропирана отличается простотой и доступностью исходных соединений. С целью выяснения области приложения реакции пиранообразования нами введены в реакцию и другие диены, содержащие алкильные заместители в различных положениях бутадиеновой системы — пиперилена, 2,3-диметилбутадиен-1,3, циклогесадиен-1,3, 4-метилпентадиен-1,3 и 2,4-диметилпентадиен-1,3. Проведение реакции с этими соединениями представляло интерес также с точки зрения синтеза новых производных тетрагидропирана и выяснения особенностей, связанных с наличием заместителей в диене.

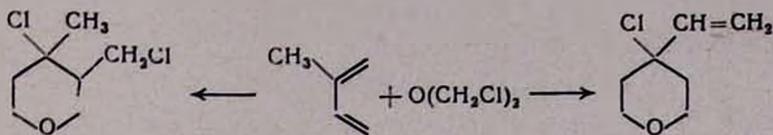
Исследование показало, что, за исключением 2,4-диметилпентадиена-1,3, димеризующегося в условиях опыта, основным продуктом реакции является продукт, образованный по схеме:



Одновременно выделяется хлористый водород, иногда в значительных количествах. Продукт реакции, по данным ГЖХ, является смесью соединений (с преобладанием аддукта).

Причиной образования хлористого водорода может быть или неустойчивость получаемых продуктов, или же то обстоятельство, что алкилзамещенные диены с *бис*-хлорметиловым эфиром реагируют также

по  $\pi$ -сопряженной системе по схеме, описанной нами ранее [3], тем более, что пиранообразование с олефинами и диенами происходит при одних и тех же условиях—нагревании компонентов до 35—40°.



В работе по взаимодействию  $\alpha$ -хлорированных бис-эфиров с изопреном и хлоропреном [2] выделение хлористого водорода не упоминается. Однако повторение реакции с изопреном показало, что выделение хлористого водорода наблюдается и в этом случае; образующийся продукт также представляет собой смесь с преобладанием аддукта.

Выяснилось, что чистый образец—4-хлор-4-метил-3-хлорметилтетрагидропиран, при взаимодействии с хлористым цинком или стоянии при комнатной температуре отщепляет хлористый водород и дает смесь, по ГЖХ, идентичную образцу, выделенному из реакционной среды. Отсюда следовало, что выделение хлористого водорода в условиях реакции обусловлено относительной неустойчивостью аддуктов, а не одновременным пиранообразованием по приведенной схеме [3]. Дополнительное подтверждение этому дало исследование реакции с некоторыми диенами, содержащими вместо алкильных заместителей атомы галогена—2-хлорбутадиен-1,3, 1-хлорбутадиен-1,3, 2,3-дихлорбутадиен-1,3 и 2-бромбутадиен-1,3, также сопровождаемым выделением галогеноводорода даже в больших количествах, чем в случае алкилзамещенных производных бутадиена-1,3.

Индивидуальность полученных продуктов установлена при помощи ГЖХ на хроматографе УХ-2 с шаблонными (целит-545, хроматон-NAW-NMDS с 7% -ным ПЭГ-1500 и 3% -ным трицианэтоксипропаном) колонками, длиной 150 и 420 см при температуре 135, 150 и 170°; скорость газоносителя (азот) 40—60 мл/мин.

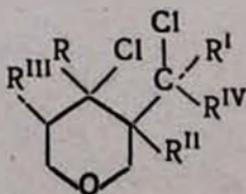
### Экспериментальная часть

*Взаимодействие бис-хлорметилового эфира с диеновыми углеводородами.* К смеси 0,09 моля бис-хлорметилового эфира, 1—2 г хлористого цинка и 30 мл сухого серного эфира при перемешивании и нагревании до 35—40° в течение 2 часов прикапывали 0,09 моля 1,3-диена. Реакционную смесь перемешивали еще 4 часа, промыли водой, экстрагировали эфиром, промыли раствором поташа, водой и высушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя производные тетрагидропирана выделялись разгонкой в вакууме. Некоторые константы синтезированных веществ приведены в таблице.

Галогентетрагидропираны

| $\bar{R}$       | R <sup>I</sup>  | R <sup>II</sup> | R <sup>III</sup> | R <sup>IV</sup> | Выход, % | Т. кип., °C/мм | Молекулярная формула                              |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|----------|----------------|---|
| H               | CH <sub>3</sub> | H               | H                | H               | 48,78    | 89—90/5        | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> OCl <sub>2</sub>   |
| H               | Cl              | H               | H                | H               | 43,85    | 96—98/6        | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> OCl <sub>2</sub>    |
| CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub> | H                | H               | 36,40    | 105—106/6      | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> OCl <sub>2</sub>   |
| H               | CH <sub>3</sub> | H               | H                | CH <sub>3</sub> | 33,09    | 94—95/3        | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> OCl <sub>2</sub>   |
| Br              | H               | H               | H                | H               | 42,95    | 106—107/5      | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> OCl <sub>2</sub> Br |
| H               | H               | H               | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub> | 50,76    | 94—95/5        | C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> OCl <sub>2</sub>   |

Таблица



| $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | А н а л и з, % |                |              |                |              |                |
|------------|------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|            |            | С              |                | Н            |                | Cl           |                |
|            |            | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |
| 1,1870     | 1,4860     | 46,30          | 45,85          | 6,60         | 6,55           | 38,50        | 38,78          |
| 1,2739     | 1,4980     | —              | —              | —            | —              | 52,30        | 52,33          |
| 1,2130     | 1,5002     | 48,90          | 48,73          | 7,48         | 7,10           | 36,34        | 36,04          |
| 1,2460     | 1,4910     | 48,64          | 48,73          | 7,11         | 7,10           | 35,91        | 36,04          |
| —          | 1,5310     | 29,42          | 29,03          | 3,80         | 3,61           | —            | —              |
| 1,2780     | 1,5210     | 50,10          | 49,23          | 6,28         | 6,15           | 36,49        | 36,41          |

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
2. С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 259 (1962).
3. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 426 (1972).