

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ *бис*-(ХЛОРМЕТИЛОВОГО)ЭФИРА К НЕКОТОРЫМ НЕНАСЫЩЕННЫМ СИСТЕМАМ

А. О. ТОСУНЯН, Ф. В. ДАНГЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Маджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 25 I 1972

Присоединением *бис*-(хлорметилового)эфира к 2-хлорбутадиеву-1,3 получены 3-хлорметил-4,4-дихлортетрагидропиран (I) и *бис*-(3,6-дихлор-3-пентеновый)эфир (II). Из 2,3-дихлорбутадиева-1,3 получены 3-хлор-3-хлорметил-4,4-дихлортетрагидропиран (III) и *бис*-(3,4,5-трихлор-3-пентеновый)эфир (IV). Из дивинила получен *бис*-(5-хлор-3-пентеновый)эфир (V). В случае же стирола выделен *бис*-(3-хлор-фенилпропиловый)эфир (VI). Изучены некоторые их превращения.

Библ. ссылок 2.

Ранее было показано, что присоединением *бис*-(хлорметилового)эфира к изопрену и хлоропрену в соотношении 1:1, в основном получают производные тетрагидропирана с одновременным образованием высококипящих продуктов, которые тогда не были изучены подробно [1].

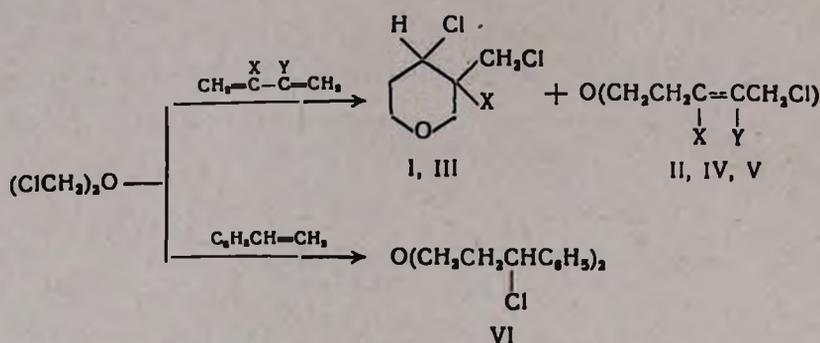
В настоящей работе мы изучили эту реакцию более детально; установили структуру высококипящих продуктов и получили из них амины, четвертичные аммониевые соли, которые переданы на испытания в качестве анальгетиков.

Присоединением *бис*-(хлорметилового)эфира к 2-хлор- и 2,3-дихлорбутадиеву-1,3 в присутствии хлористого цинка в соотношении 1:2, наряду с тетрагидропиранами I, III получают также продукты присоединения одного моля *бис*-(хлорметилового)эфира к двум молекулам диена II, IV. В случае же дивинила из возможных изомерных продуктов реакции мы выделяли только один—*бис*-(5-хлор-3-пентеновый)эфир (V).

Аналогичным образом *бис*-(хлорметиловый)эфир присоединяется к двум молекулам стирола, давая *бис*-(3-хлор-3-фенилпропиловый)эфир (VI).

Нами предполагалось [1], что производные тетрагидропирана получают циклизацией промежуточного продукта присоединения одного моля *бис*-(хлорметилового)эфира к одному молю 1,3-диена. Действительно, нам удалось получить производное тетрагидропирана I в результате хлорметилирования 1,3-дихлор-2-пентенола-5 [2].

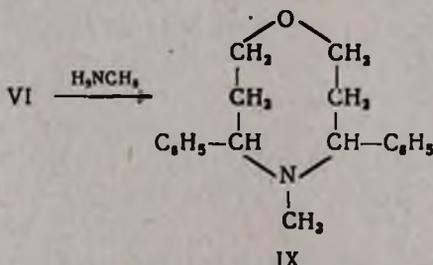
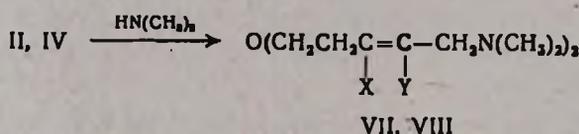
В ИК спектрах I и III найдены интенсивные полосы поглощения эфирного кислорода в цикле (1205 см^{-1}), а колебания двойной связи отсутствуют. Для эфиров II, IV, V найдены характерные колебания двойной связи и эфирного кислорода ($1729, 1190 \text{ см}^{-1}$).



I. X=H; II. X=Cl, Y=H; III. X=Cl; IV. X=Y=Cl; V. X=Y=H

бис-(3,5-Дихлор-3-пентеновый)эфир (III) и бис-(3,4,5-трихлор-3-пентеновый)эфир (IV) с диметиламином образуют соответствующие бистретичные амины—(5-диметиламино-3-хлор-3-пентеновый)эфир (VII) и бис-(5-диметиламино-3,4-дихлор-4-пентеновый)эфир (VIII).

Все наши попытки получить циклические амины взаимодействием продуктов II и IV с первичными аминами (метиламин, анлилин и др.), остались безрезультатными. Однако подобная циклизация осуществляется при взаимодействии метиламина с бис-(3-хлор-3-фенилпропиловым)эфиром (VI) в запаянной ампуле и получается 4,6-дифенил-5-метил-1-окса-5-азациклооктан (IX).



VII X=Cl, Y=H; VIII X=Y=Cl

По предварительным фармакологическим данным гидрохлориды и оксалаты аминов VII, VIII и IX обладают аналгетической активностью.

Экспериментальная часть

Присоединение бис-(хлорметилового)эфира к 2-хлорбутадиену-1,3.

К смеси 8 г (0,07 моля) бис-(хлорметилового)эфира и 1 г хлористого цинка при комнатной температуре добавлено по каплям 12,5 г (0,14 моля) 2-хлорбутадиена-1,3. Реакция протекала в течение 10 часов при комнатной температуре. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 11 г продукта с т. кип. 80—160°/3 мм. После вторичной перегонки получены: а) 3,1 г (30,7%) 3-хлорметил-4,4-дихлортetraгидропирана (I); т. кип. 83—84°/4 мм; n_D^{20} 1,5042 [1]. б) 7 г (69,3%) бис-(3,5-дихлор-3-пентенового) эфира (II, X=Cl, Y=H); т. кип. 155—156°/3 мм; d_4^{20} 1,2882; n_D^{20} 1,5215; M_{R_D} найдено 69,09, вычислено 68,56. Найдено %: Cl 48,29. $C_{10}H_{14}Cl_4O$. Вычислено %: Cl 48,62.

Присоединение бис-(хлорметилового)эфира к 2,3-дихлорбутадиену-1,3. К смеси 14 г (0,122 моля) бис-(хлорметилового)эфира, 1 г хлористого цинка и 0,25 г гидрохинона добавлено по каплям 30 г (0,244 моля) свежепереплавленного 2,3-дихлорбутадиена, стабилизированного гидрохиноном. Реакционная масса перемешивалась в течение 10 часов при комнатной температуре. После обычной обработки получено 24,1 г вещества с т. кип. 115—190°/3 мм; 7 г смолы.

В результате повторной перегонки получено: а) 14,1 г (66,8%) 3-хлор-3-хлорметил-4,4-дихлортetraгидропирана (III); т. кип. 104—105°/2 мм; d_4^{20} 1,4143; n_D^{20} 1,5169. M_{R_D} найдено 50,89, вычислено 48,82. Найдено %: C 30,83; H 3,36; Cl 59,28. $C_9H_9Cl_4O$. Вычислено %: C 30,25; H 3,38; Cl 59,60. б) 7 г (33,2%) бис-(3,4,5-трихлор-3-пентенового) эфира (IV, X=Y=Cl), т. кип. 174—176°/2 мм; d_4^{20} 1,4203; n_D^{20} 1,5321; M_{R_D} найдено 78,29, вычислено 78,74. Найдено %: C 33,19; H 3,41; Cl 58,61. $C_{10}H_{12}Cl_4O$. Вычислено %: C 33,20; H 3,35; Cl 58,94.

Хлорметилирование 1,3-дихлор-2-пентенола-5. Через смесь 7 г (0,045 моля) 1-3-дихлор-2-пентенола-5 [2], 2,5 г параформальдегида, 1 г хлористого цинка в 40 мл эфира и 25 г сульфата магния пропущен ток хлористого водорода до насыщения смеси (привес 5 г). Смесь оставлена на 10 суток. После удаления растворителя получено 3,7 г 3-хлорметил-4,4-дихлортetraгидропирана (I), т. кип. 80—82°/3 мм; n_D^{20} 1,5045.

Присоединение бис-(хлорметилового)эфира к бутадиену-1,3. Смесь 57,5 г (0,5 моля) бис-(хлорметилового)эфира, 2,5 г свежерасплавленного хлористого цинка и 55 г (1 моль) бутадиена-1,3 в запаянной ампуле взбалтывалась в течение 2 суток при комнатной температуре. После обычной обработки получено 58 г продукта реакции с т. кип. 90—150°/5 мм, смолы 5 г.

С целью изомеризации полученных изомерных веществ в продукт 1,4-присоединения, к полученной смеси добавлялось 5 г хлористого цинка, и смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 суток. После обычной обработки получен 41 г продукта 1,4-присоединения (V); т. кип. 142—144°/5 мм; d_4^{20} 1,0978; n_D^{20} 1,4932; M_{R_D} найдено 59,11.

вычислено 58,82. Найдено %: Cl 31,51. $C_{10}H_{15}Cl_2O$. Вычислено % Cl 31,84.

Присоединение бис-(хлорметилового)эфира к стирилу. К смеси 100 мл сухого эфира и 23 г (0,2 моля) бис-(хлорметилового)эфира в присутствии 2 г хлористого цинка, добавлено 42 г (0,4 моля) свежеперегнанного стирилола. Реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре. После обработки получено 45 г (70,1 %) продукта (VI); т. кип. $194-198^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,5750. Найдено %: Cl 21,99. $C_{18}H_{18}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 22,12.

бис-(5-Диметиламино-3,4-дихлор-3-пентеновый)эфир (VIII). В раствор 5 г бис-(3,4,5-трихлор-3-пентенового)эфира в 40 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина (привес 4 г). Смесь оставлена при комнатной температуре в течение 48 часов. После обычной обработки получено 3,8 г (73 %) диаминоэфира (VIII); т. кип. $189-191^{\circ}/3$ мм; d_4^{20} 1,1718; n_D^{20} 1,5072; MR_D найдено 95,80; вычислено 94,91. Найдено %: N 7,37. $C_{14}H_{24}Cl_4O_2$. Вычислено %: N 7,40. Т. пл. гидрохлорида $101-102^{\circ}$.

бис-(5-Диметиламино-3-хлор-3-пентеновый)эфир (VII). Через раствор 17 г (0,050 моля) бис-(3,5-хлор-3-пентенового)эфира в 100 мл сухого эфира пропущен ток диметиламина (привес 10 г). После обычной обработки получено 14,5 г (80,9 %) продукта (VII); т. кип. $172-173^{\circ}/8$ мм; d_4^{20} 1,0536; n_D^{20} 1,4980; MR_D найдено 86,01, вычислено 85,17. Найдено %: N 8,72. $C_{14}H_{20}Cl_2O_2$. Вычислено %: N 9,05. Т. пл. оксалата (быстро темнеет при стоянии) $93-94^{\circ}$.

4,6-Дифенил-5-метил-1-окса-5-азациклооктан. Смесь 11 г (0,34 моля) бис-(3-хлор-3-фенилпропилового)эфира (VI) и 20 г 25%-ного водного раствора метиламина в запаянной ампуле нагревалась при 60° в течение 2 суток. После обычной обработки получены: 4,5 г непрореагировавшего хлорида (VI) и 3,82 г (42,2 %) 4,6-дифенил-5-метил-1-окса-5-азациклооктана (IX); т. кип. $162-165^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,5508. Найдено %: N 5,25. Т. пл. оксалата $104-105^{\circ}$.

ԲԻՍ(ՔԼՈՐՄԵԹԻԼ)ԵՔԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՉՀԱԳԵՑԱՍ ՍԻՍԵՄԵՆԵՐԻՆ

Հ. Հ. ԹՈՍՈՆՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԴԱՆԴՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Յույց է տրված, որ բիս(քլորմեթիլ)եթերը 2-քլոր- և 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ներին միացնելիս ստացվում են տետրաչիդրոպիրաններ II, III և երկու մոլեկուլ դիենին մեկ մոլեկուլ բիս(քլորմեթիլ)եթերի միացման պրոդուկտներ (II, IV, V): Բիս(քլորմեթիլ)եթերը ստիրոլին միացնելիս ստացվում է միայն (VI) միացությունը:

II, IV և VI միացությունների ու ամինների փոխազդմամբ ստացվել են մի շարք նոր ամինեթերներ (VII, VIII, IX):

CHEMISTRY OF UNSATURATED COMPOUNDS

ADDITION OF *bis*-CHLOROMETHYL ETHER TO SOME UNSATURATED SYSTEMS

H. H. TOSSUNIAN, Ph. V. DANGHIAN and A. A. GEVORKIAN

It has been shown that by the interaction of *bis*-chloromethyl ether with 1,3-dienes in addition to the substituted tetrahydropyrans *bis*-addition products are also formed, the reaction of which with amines has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 259 (1962).
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 11, 263 (1958).