

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.131.4

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. РЕАКЦИЯ *бис*-ХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С АЛЛЕНАМИ
 И ЕЕ ХИМИЗМ

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

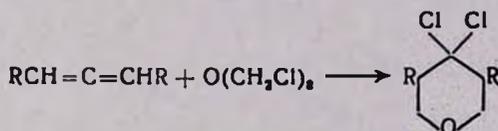
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 VI 1971

Взаимодействие алленов с *бис*-(α -галондированными) эфирами приводит к образованию производных тетрагидропирана в одну стадию. С целью установления химизма реакции исследовано также взаимодействие 4-хлор-бутадиена-1,2 с α -хлор- и α -бромметильными эфирами.

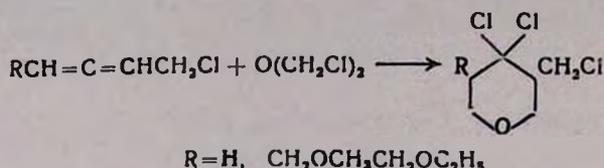
Библ. с ссылок 10.

В предыдущих работах было показано, что на основе α -галондированных *бис*-эфиров можно синтезировать производные тетрагидропиранов их взаимодействием с олефинами [1] или 1,3-сопряженными диенами [2].

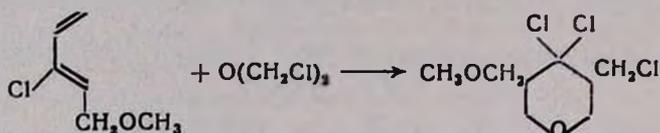


Однако первые же опыты с *бис*-хлорметильным эфиром и алленом (в эфире и в присутствии свежеплавленного хлористого цинка) показали, что взаимодействие их приводит к смеси продуктов, кипящих в широком интервале температур. Но аллен, не поляризованный заместителями, может проявлять пониженную активность в этой реакции. Поэтому мы ожидали, что замещенные аллены возможно удастся вовлечь в реакцию пиранообразования. В этом отношении интересными оказались легкодоступные 4-хлорбутадиен-1,2 и его производные, получаемые из винилацетилена [3].

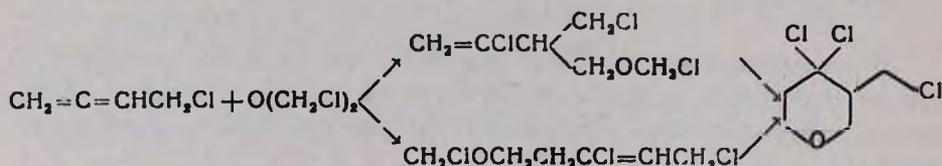
Оказалось, что 4-хлорбутадиен-1,2 довольно легко дает 4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиран с *бис*-хлорметильным эфиром [2]. Аналогично реагируют также 1-хлор-5-алкоксипентадиены-2,3.



Для подтверждения строения полученных продуктов осуществили встречный синтез 3-хлорметил-4,4-дихлортetraгидропирана и 3-хлорметил-4,4-дихлор-5-метоксиметилтетрагидропирана взаимодействием хлоропрена и 3-хлор-5-метоксипентадиена-1,3 с бис-хлорметилловым эфиром.

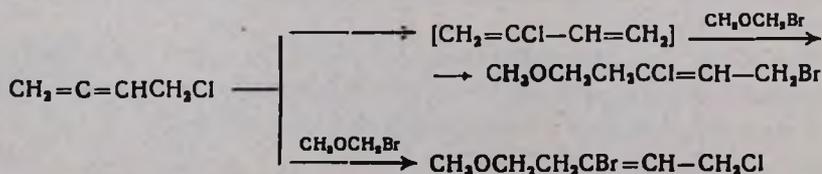


ГЖ хроматография показала идентичность образцов производных тетрагидропирана, полученных двумя методами. Однако не исключалась возможность того, что в ходе реакции испытанные хлоралленовые углеводороды изомеризовались в 1,3-сопряженную систему, которая и реагировала по известной схеме [2]. Кроме того, если действительно алленовая система вступает в реакцию циклообразования, оставалось неясным, взаимодействует ли бис-хлорметилловый эфир сначала с замещенной или с незамещенной двойной связью алленовой системы.

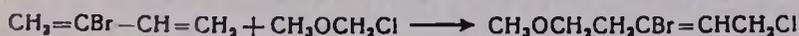


С целью установления химизма реакции нами проведен ряд превращений. В частности, исследовалась реакция 4-хлорбутадиена-1,2 с хлорметилловым и бромметилловым эфирами. Эти реагенты по своему действию будучи сходными с бис-хлорметилловым эфиром, но имея только один реакционноспособный атом галогена, должны как бы фиксировать тот промежуточный продукт, через который проходит образование производного тетрагидропирана.

Если взаимодействие 4-хлорбутадиена-1,2 с бис-хлорметилловым эфиром идет с предварительной изомеризацией первого в хлоропрен, то в результате его реакции с бромметилловым эфиром должен образоваться 1-бром-3-хлор-5-метоксипентен-2. Если же реакция проходит без предварительной перегруппировки, то основным продуктом должен быть 3-хлор-1-бром-5-метоксипентен-2 [4].



ГЖХ показала, что в результате этой реакции получают два вещества в соотношении 1:4, идентичные соответственно 1-бром-3-хлор-5-метоксибутену-2 [4], и 1-хлор-3-бром-5-метоксибутену-2, полученному взаимодействием бромопрена с хлорметилловым эфиром.

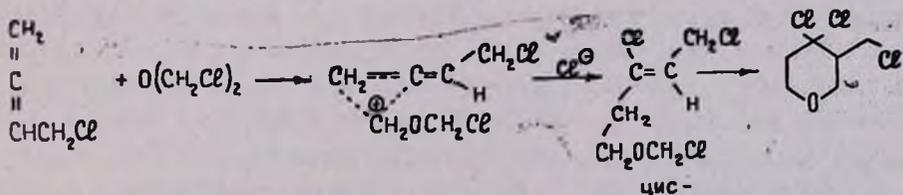


Поэтому ход реакции между 4-хлорбутадиеном-1,2 и бромметилловым эфиром пришлось контролировать. По данным ГЖХ образование 1-бром-3-хлор-5-метоксибутена-2 наблюдается в начальной стадии реакции и с довольно большой скоростью. Между тем накопление 1-хлор-3-бром-5-метоксибутена-2 идет медленно. Очевидно, 1-бром-3-хлор-5-метоксибутен-2 образуется при взаимодействии с примесью хлоропрена (реагирующего быстрее 4-хлорбутадиена-1,2), имеющийся в образце 4-хлорбутадиена-1,2.

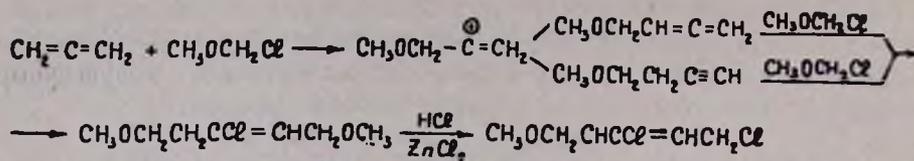
Исходя из вышесказанного, можно с большой вероятностью считать доказанным, что хлориды типа $\text{RCH}=\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ при реакции пиранообразования реагируют без предварительной перегруппировки.

Реакция 4-хлорбутадиена-1,2 с хлорметилловым эфиром идет аналогично и приводит к образованию дихлорида, получаемого взаимодействием хлоропрена с этим же реагентом [5], т. е. продукта присоединения по незамещенной кратной связи алленовой системы. Как и в случае хлоропрена при этом в основном (более 90%) образуется *цис*-продукт.

Изложенные выше данные позволяют сделать некоторые предположения относительно химизма реакции пиранообразования при взаимодействии *бис*-хлорметилового эфира с алленами. Алленовая система в результате реакции с карб-катионами (из *бис*-хлорометилового или хлорметилового эфира) образует не классический [6] виниловый катион, способный образовать равную смесь *цис*- и *транс*-изомеров, а такой, что обеспечивает строгий стереоспецифический ход первой стадии реакции. Альтернативным объяснением стереоспецифичности реакции можно считать существование циклического неклассического карбо-катиона. Таким образом, химизм реакции изобразится следующей схемой:



Что касается самого аллена, то надо полагать, что он в этой реакции проявляет некоторые особенности. Так например, даже с хлорметилловым эфиром он образует смесь продуктов. В этой смеси нам удалось при помощи ГЖХ идентифицировать 1,3-дихлор-5-метоксипентен-2 и 1,5-диметокси-3-хлорпентен-2 [6], образующиеся, вероятно, по схеме:



О том, что в этих условиях может произойти расщепление эфирной связи, имеются указания в литературе [7]. Кроме того, мы наблюдали, что в ходе реакции легко расщепляется также сложноэфирная связь. Так, при взаимодействии 4-ацетоксибутадиена-1,2 [8] с бис-хлорметиловым эфиром основным продуктом реакции становится 4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиран.

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность веществ определяли при помощи ГЖХ на приборе УХ-2, снабженном набивными колонками 150, 250 и 420 см [жидкие фазы: полиэтиленгликоль—1500, триэтанэтоксипропан (3—7%), на носителях типа хромосорб G, W и целит-545].

В реакцию с хлорметиловыми эфирами вводились аллены с чистотой не менее 95% по ГЖХ.

3-Хлорметил-4,4-дихлортetraгидропиран. К смеси 10 г (0,09 моля) бис-хлорметилового эфира, 2 г хлористого цинка и 10 мл эфира при перемешивании по каплям прибавили 8 г (0,09 моля) 4-хлорбутадиена-1,2. После прибавления диена капельную воронку заменили термометром, подняли температуру реакционной смеси до 40—50° и поддерживали ее в течение 6 часов. Реакционную смесь обработали водой, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промыли 10%-ным раствором поташа, а затем водой. После высушивания над сульфатом магния и отгонки растворителя перегнали 13 г (73,4%) вещества с т. кип. 76°/4 мм, n_D^{20} 1,5018; по данным ГЖХ вещество идентично образцу 3-хлорметил-4,4-дихлортetraгидропирана-2.

б. Аналогично ввели во взаимодействие 16,1 г 3 (0,14 моля) бис-хлорметилового эфира и 13,04 г (0,14 моля) 4-ацетоксибутадиена-1,2. После 8 часов перемешивания при 40—50° реакционную смесь обработали, как описано выше. Перегонкой выделили 9,0 г вещества, с т. кип. 75—76°/4 мм, n_D^{20} 1,4991—15010, по данным ГЖХ в основном являющегося 3-хлорметил-4,4-дихлортetraгидропираном.

3-Хлорметил-4,4-дихлор-5-метоксиметилтетрагидропиран. а. Как описано выше, 16,1 г (0,14 моля) бис-хлорметилового эфира и 18,5 г (0,14 моля) 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 в присутствии 3 г хлористого цинка и 15 мл сухого эфира нагревали 4 часа. После обычной обработки получили 6 г (17,3%) вещества с т. кип. 103—105°/5 мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,2490. Найдено %: С 39,38; Н 4,65. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_2$. Вычислено %: С 38,78; Н 5,25.

б. При перемешивании к 17,3 г (0,15 моля) бис-хлорметилового эфира и 3 г хлористого цинка в 25 мл сухого эфира по каплям, в течение 2 часов, прибавили 20 г (0,15 моля) 3-хлор-5-метоксипентадиена-1,3. Температуру реакционной смеси повысили до 40—45° и перемешивали еще 4 часа. После обычной обработки перегонкой выделили 23 г (61,41%) 3-хлорметил-4,4-дихлор-5-метоксиметилтетрагидропирана с т. кип. 104—105°/5 мм; n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 1,2650; по данным ГЖХ вещество идентично с образцом, синтезированным из 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3. Найдено %: Cl 42,90. $C_8H_{13}Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 43,03.

3-Хлорметил-4,4-дихлор-5-этоксиметилтетрагидропиран. Синтезировали, как описано выше, из 28,8 г (0,25 моля) бис-хрометилового эфира и 36,6 г (0,25 моля) 1-хлор-5-этоксипентадиена-2,3. Выход 14,5 г (23,4%), т. кип. 110—112°/5 мм; n_D^{20} 1,4894; d_4^{20} 1,2068. Найдено %: Cl 40,95. $C_9H_{15}Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 40,72.

1,3-Дихлор-5-метоксипентен-2. Смесь 0,5 г хлористого цинка, 5 мл сухого эфира, 2 мл хлорметилового эфира и 2 мл 4-хлорбутадиена-1,2 после завершения экзотермической реакции кипятили 20 минут. Охлажденную реакционную смесь обработали водой, экстрагировали эфиром, промыли раствором соды, водой и высушили. После удаления растворителя остаток хроматографировали. ГЖХ показала полную идентичность продукта реакции с 1,3-дихлор-5-метоксипентеном-2 [5]. Сравнение ИК спектров последнего и цис-дихлорбутена-2 показывает, что оба вещества имеют идентичное поглощение 1658 cm^{-1} , характерное для транс- $CN=CCl$ -группировки [9].

1-Хлор-3-бром-5-метоксипентен-2. а. При смешении 10,5 г (0,13 моля) хлорметилового эфира и 17,3 г (0,13 моля) бромопрена [10] в присутствии 2,5 г хлористого цинка и 70 мл сухого эфира получается (после стандартной обработки) 14 г (50,37%) вещества, с т. кип. 82—84°/6 мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,4099. Найдено %: C 34,00; H 4,86, $C_8H_{10}BrClO$. Вычислено %: C 33,67; H 4,68. В ИК спектре имеется характерная полоса поглощения в области 1637 cm^{-1} и отсутствуют поглощения, характерные для винильной или винилиденовой группировок (область 900—1000 и 3060—3100 cm^{-1}). В присутствии 0,3 г бромистого цинка смешали 4 мл бромметилового эфира, 4 мл 4-хлорбутадиена-1,2 (по ГЖХ содержащего около 10% хлоропрена), 10 мл эфира и после 10-минутного встряхивания реакционную смесь подвергали хроматографированию. Образовались два новых вещества в соотношении 2:1. Оказалось, что первое из них является 1-бром-3-хлор-5-метоксипентеном-2, описанным Вовси и Петровым [4], а второе—1-хлор-3-бром-5-метоксипентеном-2 (см. выше). Далее температуру реакционной смеси подняли до 30° и поддерживали ее в течение 30 минут. Хроматографирование по ходу реакции показало, что площадь пика первого соединения остается неизменной, а количество второго компонента быстро растет до 1:4 после 20 минут нагревания.

Взаимодействие бис-хлорметилового эфира с алленом. В 0,4 г хлористого цинка, 19,5 г (0,17 моля) бис-хлорметилового эфира при температуре 40° и перемешивании в течение 20 часов пропускали около 4,5 л (0,2 моля) аллена. После стандартной обработки эфирный раствор высушили сульфатом магния, удалили растворитель, остаток перегнали. Получили ряд фракций (около 9 г), кипящих от 53°/13 мм до 115°/4 мм. Остаток 5 г ГЖХ фракций показала наличие гаммы веществ. Ни одно из них нами не идентифицировано.

Взаимодействие хлорметилового эфира с алленом. Как описано выше, вводили во взаимодействие 28,2 г (0,35 моля) хлорметилового эфира и 8 л (0,35 моля) аллена при 30—40°. После обычной обработки получили фракцию, кипящую при 65—131°/14 мм, по данным ГЖХ являющуюся смесью нескольких веществ. По ГЖХ удалось идентифицировать 1,3-дихлорбутен-2 и 1,5-диметокси-3-хлорбутен-2 [5].

ՀԱՆՐԱՅԻՆՈՐԳԱՆԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

III. ԱՂԵՆՆԵՐԻ ԵՎ ԲԻՍ-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԵՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻՉՄԸ

Ա. Ա. ԿԵՎՈՐԿՅԱՆ, Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, ԵՎ Փ. Ի. ԴԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ա փ ա լ մ

Բիս- α -քլորմեթիլեթերի և ալլենների փոխազդմամբ առաջանում են տետրահիդրոպիրանի ածանցյալներ: Ռեակցիայի քիմիզմը պարզաբանելու համար ուսումնասիրվել է նաև ադալալենների ու α -քլոր և α -բրոմմեթիլեթերների հետ փոխազդումը:

REACTIONS OF HALORGANIC COMPOUNDS

II. THE REACTION OF *bis*-CHLOROMETHYL ETHER WITH ALLENES

A. A. GEVORKIAN, Sh. H. BADANIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and P. Y. KAZARIAN

The interaction of allenes with *bis*-(α -halogen)-ethers leads to the formation of tetrahydropyran derivatives. The interaction of 4-chloro-butadiene-1,2 with α -chloro- and α -bromo-methyl ethers has been studied to determine the reaction mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

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

3. *D. R. Taylor*, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
4. *Б. А. Вовси, А. А. Петров*, ЖОХ, 28, 1426 (1958).
5. *С. А. Вартамян, А. О. Тосунян*, Изв. АН Арм. ССР. ХН, 10, 195 (1957).
6. *Д. Бетел, В. Голд*, Карбониевые ионы, «Мир», М., 1970.
7. *Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Волкина, Э. Е. Капалаян*, Арм. хим. ж., 23, 419 (1970).
8. *W. H. Carothers, C. J. Barchet*, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).
9. *L. F. Hatch, R. H. Perry*, J. Am. Chem. Soc., 77, 1136 (1955).
10. *W. H. Carothers, A. M. Collins, J. E. Kirby*, J. Am. Chem. Soc., 55, 786 (1933).