ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXV, № 7, 1972

УДК 547.317.4+547.431.4+547.811

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

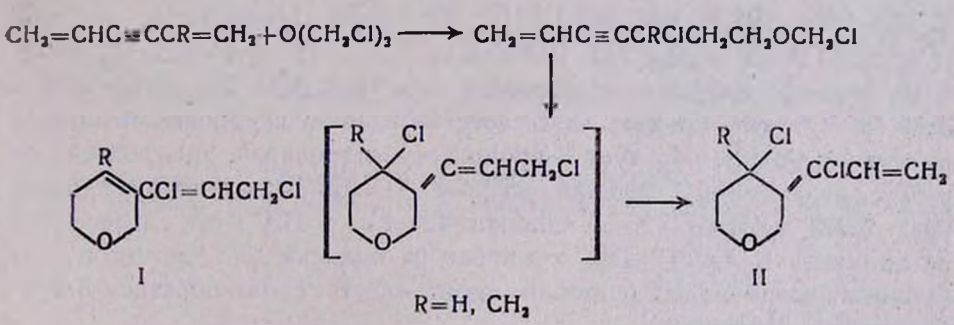
III. ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ *бис*-ХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН и А. А. МАНУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

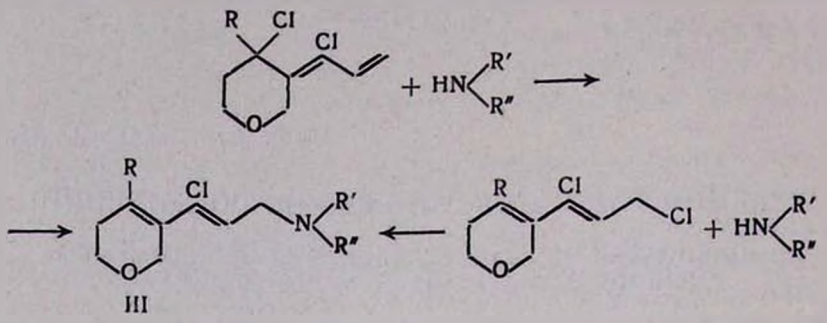
23 VI 1971

При исследовании взаимодействия *бис*-α-галогеналкиловых эфиров с рядом моноолефинов [1] и диолефинов [2,3] нами обнаружена реакция, приводящая к производным тетрагидропирана. Схема этих превращений представляется в виде двух последовательных реакций генерирования α-хлорированного эфира аллилкарбинола и внутримолекулярного присоединени. Исходя из такого представления и данных литературы о порядке присоединения α-галогенированных эфиров к винил- и дивинилацетиленовым системам [4], мы полагали, что удастся вовлечь в реакцию циклообразования также дивинилацетилен и ряд его производных согласно следующей схеме:



Как и следовало ожидать, в результате реакции образуются два вещества (ГЖХ) в почти равных количествах. Чтобы доказать, что они являются производными пирана, продукт реакции *бис*-хлорметилового эфира с дивинилацетиленом подвергли гидрированию водородом в момент выделения. При помощи ГЖХ показано, что при этом образуется 3-пропилтетрагидропиран (1). На этом основании для компонентов смеси нами приписываются структуры I и II.

Кроме того, было показано, что при взаимодействии дихлоридов с аминами реагируют оба дихлорида, а в результате реакции получается (с выходом до 80%) не смесь изомерных аминов, а один амин, для которого принимается структура III.



III

Такой ход реакции, очевидно, объясняется тем, что исходные дихлориды являются изомерами положения двойной связи [5].

Экспериментальная часть

Взаимодействие дивинилацетилена с бис-хлорметиловым эфиром. К смеси 1—1,5 *г* свежеплавленного хлористого цинка, 11,5 *г* (0,1 моля) *бис*-хлорметилового эфира и 30 мл сухого эфира при температуре кипения эфира при перемешивании прикапали 11 *г* (0,14 моля) дивинилацетилена в течение 4 часов. После окончания прикапывания смесь продолжали нагревать еще 3 часа, промыли водой, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промыли раствором поташа, водой и высушили сульфатом натрия. После удаления растворителя разгонкой выделили 3,6 *г* (14%) смеси, состоящей, по-видимому, из 4-хлор-3-(α-хлораллилиден)-тетрагидропирана и 3-(1′,3′-дихлорпропенил-1′)-Δ^3-дигидропирана. Т. кип. 100—103°/4 *мм*; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,2586. Найдено %: C 49,37; H 5,53; Cl 36,60. $C_8H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: C 49,73; H 5,27; Cl 36,75. В ИК спектре имеются поглощения при 878, 930, 984, 1613, 1637 и 3075 $см^{-1}$. Этот продукт при восстановлении водородом в момент выделения по [3], образует 3-пропилтетрагидропиран, идентичный образцу, полученному восстановлением 4-хлор-3-пропилтетрагидропирана. ГЖХ (прибор УХ-2, колонка 420 *см* с ПЭГ-1500, нанесенный на хроматон N-AW-HMDS, температура колонки 135°, детектор пламенно-ионизационный) показала идентичность обоих образцов 3-пропилтетрагидропиранов.

Взаимодействие винилизопропенилацетилена с бис-хлорметиловым эфиром. Реакцию проводили аналогично вышеописанному. Из 9,2 *г* (0,1 моля) винилизопропенилацетилена и 11,5 *г* (0,1 моля) *бис*-хлорметилового эфира в присутствии 1 *г* хлористого цинка получили 9,5 *г* (46%) смеси, по-видимому состоящей из 4-метил-4-хлор-3-(α-хлораллилиден)тетрагидропирана и 4-метил-3-(1′3′-дихлорпропенил-1′)-Δ^3-дигидропирана. Т. кип. 104—106°/4 *мм*; n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,2001. Найдено %: C 51,63; H 5,86; Cl 34,58. $C_9H_{12}OCl_2$. Вычислено %: C 52,17; H 5,79; Cl 34,25. В ИК спектре имеются поглощения при 895, 924, 971, 995, 1642, 1672 и 3043 $см^{-1}$. ГЖХ этого образца показывает два пика с некоторым преобладанием более полярного компонента.

Получение 4-метил-3-(1′хлор-3′-диалкиламинопропенил-1′)-Δ^3-дигидропиранов. Смесь 0,05 моля 4-метил-4-хлор-3-(α-хлораллилиден)тетрагидропирана и 4-метил-3-(1′,3′-дихлорпропенил-1′)-Δ^3-дигидропирана и 0,15 моля вторичного амина в диэтиловом эфире оставляли стоять при комнатной температуре 3—4 дня. За это время реакция заканчивается полностью. Реакционную смесь подкисляли соляной кислотой, экстрагировали эфиром, водный слой подщелачивали содой, выделившийся амин экстрагировали эфиром и после удаления растворителя продукт перегоняли в вакууме. Таким образом синтезированы следующие амины.

4-Метил-3-(1′-хлор-3′-диметиламинопропенил-1′)-Δ^3-дигидропиран. Выход 80%, т. кип. 118°/5 *мм*; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,042. Найдено %: N 6,63; Cl 16,54. $C_{11}H_{18}NOCl$. Вычислено %: N 6,49; Cl 16,47.

4-Метил-3-(1′-хлор-3′-диэтиламинопропенил-1′)-Δ^3-дигидропиран. Выход 69%, т. кип. 125—126°/6 *мм*; n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 1,0457. Найдено %: N 5,90; Cl 14,82. $C_{13}H_{22}NOCl$. Вычислено %: N 5,74; Cl 14,58.

4-Метил-3-(1′-хлор-3′-пиперидинопропенил-1′)-Δ^3-дигидропиран. Выход 59%, т. кип. 132°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5215; d_4^{20} 1,0655. Найдено %: N 5,63; Cl 13,58. $C_{14}O_{22}NOCl$. Вычислено %: N 5,47; Cl 13,50.

ГЖХ аминов на колонке длиной 200 *см*, с 3%-ной жидкой фазой СМ-1835, нанесенной на хроматон, обработанный 5%-ным раствором NaOH, при температуре колонки 135—160° показала, что они, в отличие от исходного хлорида, являются индивидуальными продуктами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян,* Арм. хим. ж., 25, 909, (1971).
2. *С. А. Вартанян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян,* Изв. Арм. ССР, ХН 15, 259 (1962).
3. *А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян, А. А. Манукян,* Арм. хим. ж., в печати.
4. *С. А. Вартанян, А. О. Тосунян,* «Успехи химии», 34, 618 (1965).
5. *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 19 (1963).