

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.811

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ  
 АЛЛИЛГАЛОГЕНИДОВ С *бис*-ХЛОРМЕТИЛОВЫМ  
 ЭФИРОМ И ЦИНКОМ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

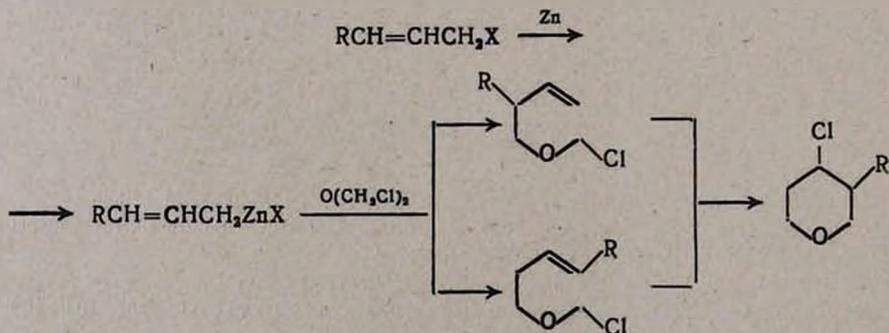
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VIII 1972

Реакция аллилгалогенидов с *бис*-хлорметиловым эфиром в присутствии порошка цинка приводит к 4-хлортетрагидропиранам.

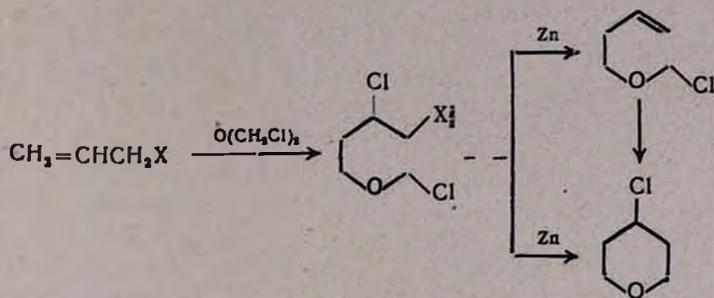
Библ. ссылок 6.

Ранее было показано, что образование тетрагидропиранов при взаимодействии *бис*-хлорметилового эфира с олефинами, 1,3-диенами и алленами идет с промежуточным генерированием  $\alpha$ -галогенэфиров аллилкарбинолов [1—3]. Основываясь на таком представлении о химизме реакции, мы нашли еще один путь образования тетрагидропиранового цикла: реакцию между аллилгалогенидами и *бис*-хлорметиловым эфиром в присутствии порошка цинка. Предполагалось, что в ходе реакции получится цинкорганическое соединение, обменное взаимодействие которого с *бис*-хлорметиловым эфиром приведет к  $\alpha$ -хлорэфиру аллилкарбинола и, далее, по известной схеме [1—3] к производным тетрагидропирана.

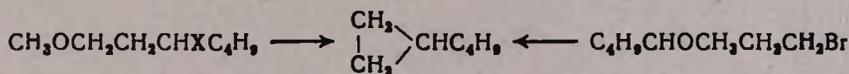


Однако 4-хлортетрагидропиран был получен и из хлористого аллила, не способного образовать аллильное производное с цинком. Поэтому предполагался также другой механизм образования 4-хлортетрагидро-

пирана, включающий присоединение бис-хлорметилового эфира к аллил-галогенидам и дегалогенирование по схеме



Это противоречило некоторым литературным данным, согласно которым  $\alpha$ -галогенэфиры с бромистым аллилом дают смесь продуктов присоединения по правилу и против правила Марковникова [4,5]. Литературные данные об аномальном присоединении основывались на том факте, что аддукт бромистого аллила и  $\alpha$ -хлорэфиров при обработке цинком давал производное циклопропана. Однако, как показано в настоящем сообщении, последнее могло образоваться и по другой схеме—отщеплением галогена и алкоксила от продукта нормального присоединения хлорметилового эфира к бромистому аллилу. Поэтому в данном случае реакция с цинком не совсем удобна для установления строения углеводородного скелета аддукта. Действительно, при взаимодействии  $\alpha$ -галогенэфиров, аддуктов галогенметилового эфира и гексена с магнием или цинком получен продукт, идентичный известному образцу бутилциклопропана [6].

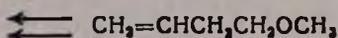
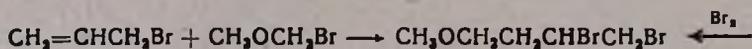
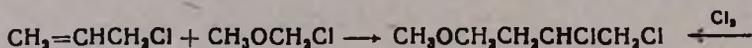


Повторное исследование реакции хлорметилового эфира с бромистым аллилом в присутствии хлористого цинка показало, что при этом действительно получают два продукта (соотношение хроматографических пиков 2:8), идентичные 1,2-дихлор-4-метоксибутану [7] и аддукту бромметилового эфира с хлористым аллилом. Хроматографическая идентичность последнего основному продукту реакции хлорметилового эфира с бромистым аллилом могла иметь место, если  $\alpha$ -галогенэфир действительно атакует  $\beta$ -углеродный атом аллильной системы [4,5] или происходит нормальное присоединение по правилу Марковникова, сопровождающееся 1,2-смещением брома в случае бромистого аллила. Не исключалось также, что время выхода предполагаемых хлорбромидов просто не совпадает.

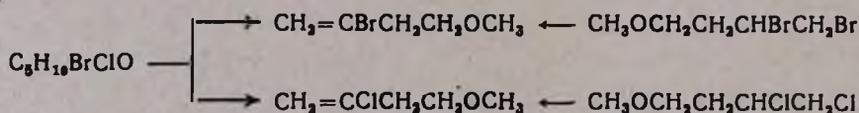
Выяснилось, что обработка аддукта из хлорметилового эфира и бромистого аллила цинком дает два вещества в соотношении 9:1, по ГЖХ идентичные известным образцам метилового эфира аллилкарбинола [7] и метилового эфира циклопропилкарбинола, полученного нами из

метилаллилового эфира по Симонсу—Смиту [8]. Преимущественное образование метилового эфира аллилкарбинола из продукта, на 80% состоящего из «антимарковниковского» продукта, говорит о том, что последний обладает линейным скелетом.

Окончательное доказательство порядка присоединения к аллилгалогенидам получили встречным синтезом дигалогенидов, получающихся взаимодействием хлорметилового эфира с хлористым аллилом и бром-метилового эфира с бромистым аллилом. Показано, что в ходе этих реакций, исключая влияние разноименного галогена на строение аддукта смещением, получают дигалогениды нормального строения, идентичные продуктам галогенирования метилового эфира аллилкарбинола.



Исходя из вышесказанного, можно было полагать, что реакция  $\alpha$ -хлорэфира с бромистым аллилом протекает по правилу Марковникова, но сопровождается 1,2-смещением атома брома. Однако выяснилось, что аддукт при отщеплении одной молекулы галогеноводорода образует не 2-бром-4-метоксибутен-1, а 2-хлор-4-метоксибутен-1, идентичный продукту дегидрохлорирования заведомого образца 1,2-дихлор-4-метоксибутана.



Таким образом, стало очевидным, что присоединение  $\alpha$ -хлорэфиров к аллилгалогенидам происходит согласно правилу Марковникова, без 1,2-смещения атомов галогена. Поэтому образование 4-хлортetraгидропирана из бис-хлорметилового эфира в принципе можно считать вполне вероятным: промежуточный тригалогенэфир, в котором атомы галогена находятся в 1,2-, 1,5- и 1,6-положениях, внутримолекулярной циклизацией мог привести к 4-хлортetraгидропирану. Оставалось выяснить, возможно ли предполагаемое отщепление от таких молекул.

С этой целью был синтезирован хлорметиловый эфир 4-хлорбутанола и исследовано его взаимодействие с цинком и магнием. Было показано, что в отличие от гомоцепных 1,6-дигалогенидов, гетероцепная молекула хлорметилового эфира 4-хлорбутанола под влиянием этих металлов не циклизуется.

Исходя из полученных данных можно полагать, что реакция с бис-хлорметиловым эфиром не протекает через аддуктообразование или, если даже протекает, то с промежуточным генерированием метилового эфира аллилкарбинола.

## Экспериментальная часть

Ход реакции, а также чистоту и идентичность синтезированных соединений контролировали ГЖХ на приборе УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 150, 250 и 420 см, наполненных хроматоном, хромосорбом или целитом-545 с нанесенными 1—7% ПЭГ—1500 или 3% трицианэтоксипропана. Температура разделения 50, 75, 95, 110, 130 и 150°, скорость газа-носителя (азот) 40—60 мл/мин.

*4-Хлортетрагидропиран. а. Из бромистого аллила.* К 20 г цинк-медной пары прибавили смесь 24,2 г (0,2 моля) бромистого аллила и 23 г (0,2 моля) бис-хлорметилового эфира в равном объеме сухого эфира. Происходящую экзотермическую реакцию контролировали внешним охлаждением так, чтобы температура смеси не превышала 30—35°. После прибавления компонентов смесь кипятили еще 8 час., обрабогали 10% раствором соды, экстрагировали эфиром, промыли водой и высушили над сульфатом магния. Перегонкой выделили 14,48 г (60%) 4-хлортетрагидропирана с т. кип. 56—58°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4630,  $d_4^{20}$  1,1590, идентичного с известным образцом [9].

*б. Из хлористого аллила.* Аналогично из 12 г (0,15 г-ат) цинка, 11,28 г (0,15 моля) хлористого аллила и 17,3 г (0,15 моля) бис-хлорметилового эфира получили 2 г (11%) 4-хлортетрагидропирана с т. кип. 56—58°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4630, по ГЖХ идентичен описанному выше.

*3-Этил-4-хлортетрагидропиран.* В аналогичных условиях из 15 г (0,1 моля) 3-бромпентена-1, 11,5 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира и 8 г порошка цинка в присутствии 50 мл сухого эфира получили 6,3 г (43,1 %) продукта с т. кип. 68—70°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4610,  $d_4^{20}$  1,060, по константам и ГЖХ идентичного с известным образцом 3-этил-4-хлортетрагидропирана [8].

*1,2-Дибром-4-метоксибутан.* При охлаждении ледяной водой и перемешивании к 8,6 г (0,1 моля) 4-метоксибутена-1 [4] в 150 мл сухого эфира по каплям прибавили 16 г (0,1 моля) брома. Выделили 19,7 г (80%) дибромиды с т. кип. 90—91°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,5090,  $d_4^{20}$  1,6953. Это соединение по ГЖХ идентично продукту присоединения бромметилового эфира к бромистому аллилу в присутствии хлористого цинка с т. кип. 91—92/14 мм,  $n_D^{20}$  1,5040.

*1,2-Дихлор-4-метоксибутан.* Аналогично из 4,3 г (0,05 моля) 4-метоксибутена-1 получили 5,81 г (74%) дихлорида с т. кип. 75—77°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4530,  $d_4^{20}$  1,1565, по константам и ГЖХ совпадающего с аддуктом хлорметилового эфира и хлористого аллила [1—3,10], являющимся индивидуальным веществом.

*1-Хлор-2-бром-4-метоксибутан.* Получен при взаимодействии бромметилового эфира с хлористым аллилом в присутствии бромистого цинка. Выход 55%; т. кип. 76—77°/7 мм;  $n_D^{20}$  1,4785;  $d_4^{20}$  1,4290. По ГЖХ, индивидуальное соединение.

*1,2-Дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутаны* получили с общим выходом 70% при взаимодействии хлорметилового эфира с бромистым аллилэм в присутствии 20—25% хлористого цинка, т. кип. 68—75°/7 мм.  $n_D^{20}$  1,4780—1,4900. Узкая фракция с т. кип. 66,5—67,5°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4780,  $d_4^{20}$  1,3970 соответствует известной [4,5]; по ГЖХ, является смесью (2:8) 1,2-дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутанов [1—3,10], описанных выше.

*Взаимодействие смеси 1,2-дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутанов с цинком.* К 6 г цинка в 10 мл сухого дибутилового эфира при нагревании по каплям прибавили 18 г (0,089 моля) аддукта хлорметилового эфира с бромистым аллилом (т. кип. 66—68°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4780). Нагревали около 1 часа, отогнали 4 г (52,50%) вещества с т. кип. 64—75°/680 мм. по ГЖХ являющегося смесью 4-метоксибутена-1 [4] и метилового эфира циклопропилкарбинола (см. ниже) в соотношении, более чем 9:1.

*Бутилциклопропан.* Смесью 5,5 г (0,033 моля) 1-метокси-3-хлоргептана и 4 г магния нагревали с обратным холодильником 3—4 часа и отогнали вещество с т. кип. 95—105°/680 мм. Повторной перегонкой выделили 1 г (34,0%) вещества с т. кип. 93—95°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4080,  $d_4^{20}$  0,7318.

Аналогично из 1-метокси-3-бромгептана при нагревании с цинком или магнием получили бутилциклопропан с выходом 80%. Полученные образцы бутилциклопропанов по константам и ГЖХ идентичны известному образцу [3].

*Метилловый эфир циклопропилкарбинола.* К 21 г (0,32 моля) цинк-медной пары в присутствии каталитического количества йода прибавили 14,4 г (0,2 моля) метилаллилового эфира и 84,4 г (0,315 моля) йодистого метилена в 110 мл сухого эфира. После утихания экзотермической реакции смесь кипятили еще 16 час., обработали насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагировали эфиром и высушили над сульфатом магния. Ректификацией выделили 6 г (34,9%) вещества с т. кип. 74—76°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4030,  $d_4^{20}$  0,8290.

*4-Хлор-1-хлорметоксибутан.* При охлаждении ледяной водой через смесь 58 г (0,37 моля) 4-хлорбутанола-1 и 15 г (0,5 моля) параформальдегида пропускали ток сухого хлористого водорода до насыщения. Органический слой отделили, высушили и перегнали. Выход 48 г (60%). Т. кип. 87—89°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4620,  $d_4^{20}$  1,1693.

*2-Хлор-5-метоксипентен-1.* К перемешиваемой смеси 8,4 г (0,15 моля) едкого кали, 3 мл метанола и 2 мл воды по каплям прибавили 14 г 1,2-дихлорметоксипентана. Затем реакцию смесь кипятили 2 часа, вылили в воду, экстрагировали эфиром, высушили. Выделили 3 г исходного дихлорида и 6 г (71,1%) 2-хлор-5-метоксипентена-1 с т. кип. 55—57°/44 мм,  $n_D^{20}$  1,4372,  $d_4^{20}$  1,0182.

*2-Бром-5-метоксипентен-1.* В аналогичных условиях из 4,5 г (0,018 моля) 1,2-дибром-5-метоксипентана получили 1,5 г (50,50%) 2-бром-5-метоксипентена-1 с т. кип. 66—67°/73 мм,  $n_D^{20}$  1,4680,  $d_4^{20}$  1,3293.

Кратная связь этого соединения имеет поглощения при 960, 1620 и 3070 см<sup>-1</sup>, характерные для =СН<sub>2</sub>-группы.

Взаимодействие смеси 1,2-дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутанов с водно-спиртовой щелочью. К перемешиваемой смеси 8,4 г (0,15 моля) едкого кали, 4 мл метанола и 2 мл воды по каплям прибавили 20 г смеси 1,2-дихлор- и 1-бром-2-хлор-4-метоксибутанов и при 40—50° нагревали еще 2 часа, обработали водой, экстрагировали эфиром, высушили. Выделили 10 г исходного вещества и 3 г продукта с т. кип. 58—60°/45 мм,  $n_D^{20}$  1,4412. Соединение по ГЖХ идентично с образцом 2-хлор-5-метоксипентана-1 (т. кип. 55—57°/44 мм,  $n_D^{20}$  1,4372,  $d_4^{20}$  1,0182), полученного дегидрохлорированием 1,2-дихлор-5-метоксипентана в описанных выше условиях.

ՀԱՆՈՒՅՆՈՐԳԿԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵՋ ԱԼԻԼՀԱՆՈՒՅՆԻՆԵՐԻ, ԲԻՍ-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԵԹԵՐԻ ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՓՈՆԿԱՋԴՄԱՄԲ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Հ. Շ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ալիլհալոգենիդները և բիս-քլորմեթիլեթերը ցինկի փոշու ներկայությամբ առաջացնում են 4-քլորտետրահիդրոպիրաններ:

Այս ռեակցիայի մեխանիզմը պարզաբանելու նպատակով վերստին ուսումնասիրվել է ալիլհալոգենիդների և  $\alpha$ -հալոգենեթերների ռեակցիան, քանի որ զրական որոշ տվյալների համաձայն  $\alpha$ -քլորեթերները, ալիլհալոգենիդների հետ տալիս են արգասիքներ նաև հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի: Ռեակցիայի Մարկովնիկովի կանոնին հակառակ ընթանալու եզրակացությունը հիմնված էր այն բանի վրա, որ ադուկտի և ցինկի փոշու փոխազդումից ստացվել էր ցիկլոպրոպանի ածանցյալ: Ներկա աշխատանքում ցույց է տրվել, որ այդ ադուկտները որպես  $\gamma$ -հալոգենեթերներ կարող են հանգեցնել նորմալ ածխածնային շղթայով ցիկլոպրոպանների:

THE REACTIONS OF HALOORGANIC COMPOUNDS

THE SYNTHESIS OF TETRAHYDROPYRANS BY THE INTERACTION OF ALLYL HALIDES, bis-CHLOROMETHYL ETHER AND ZINC

A. H. GEVORGIAN, Sh. H. BADANIAN and A. S. ARAKELIAN

The reaction of allyl halides, bis-chloromethyl ether and zinc leads to the 4-chlorotetrahydropyrans. The mechanism of the reaction is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 259 (1962).  
 2. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. Ц. Малхасян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 587 (1972).

3. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
4. Б. Ф. Пишнамазаде, Ш. Д. Гасанова, Азерб. хим. ж., 1968, 35.
5. А. З. Шахмамедбекова, М. С. Байгалова, И. М. Мамедов, М. А. Шахгельдиев, Азерб. хим. ж., 1968, 99.
6. J. T. Grogson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Org. Chem., 20, 275 (1955).
7. Lespleau, С. г., 144, 1161 (1907); [Bell. 1, 442].
8. H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 81, 4256 (1959).
9. J. Colonge, P. Bolsde, С. г., 240, 1552 (1955).
10. C. D. Nenitzescu, V. Przemetzky, Chem. Ber., 74, 676 (1941).