

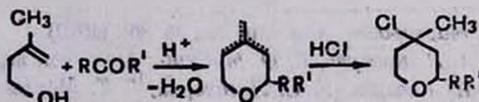
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНА ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕМ  
 МЕТАЛЛИЛКАРБИНОЛА АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН. и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VII 1975

Недавно было показано, что циклоалкилирование аллилкарбинолов альдегидами под влиянием хлористого водорода является общим методом получения хлорпроизводных тетрагидропирана [1]. В продолжение этих исследований нами показано, что 2-метилбутен-1-ол-4 — металлilкарбинол — промежуточный продукт в производстве изопрена по Принсу [2], при взаимодействии с альдегидами и кетонами в присутствии кислых катализаторов образует смесь производных гидрированных пиранов по схеме



R=H, алкил; R'=алкил, арил.

Строение полученных продуктов (по ГЖХ три соединения) доказано данными ИК спектроскопии и превращением их в известные 4-хлор-4-метилтетрагидропираны [3].

*2-Изопропил-4-метил-3,6 (и 5,6) дигидропираны и 2-изопропил-4-метилтетрагидропиран.* Смесь 8,6 г (0,1 моля) металлilкарбинола, 7,2 г (0,1 моля) изомасляного альдегида, 0,1—0,2 г *n*-толуолсульфокислоты и 30—50 мл бензола кипятилась в аппарате Сокслета. После отделения теоретического количества воды разгонкой выделили 11,5 г (82%) смеси, перегнавшейся при 60—61°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,4495,  $d_4^{20}$  0,8710. Гидрохлорирование смеси (по ГЖХ три соединения в соотношении 61:38:1) хлористым водородом привело к 2-изопропил-4-метил-4-хлортetraгидропирану (84%), т. кип. 76°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4600, по константам и ГЖХ идентичному с известным образцом [3].

*2-Фенил-4-метил-3,6 (и 5,6) дигидропираны и 2-фенил-4-метилтетрагидропиран.* Аналогично из 8,6 г (0,1 моля) металлilкарбинола и 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида получено 8,7 г (50%) смеси (три соединения в соотношении 79:20:1), перегнавшейся при 98°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5402,  $d_4^{20}$  1,0199.

2,4-Диметил-2-этил-3,6 (и 5,6) дигидропираны и 2-метил-2-этил-4-метилтетрагидропиран. Аналогично из 8,6 г (0,1 моля) металлалкарбинола и 7,2 г (0,1 моля) бутанона-2 получено 9,1 г (65%) смеси (три соединения в соотношении 19:14:67), перегнавшейся при 71—73/34 мм.  $n_D^{20}$  1,4528,  $d_4^{20}$  0,8827.

Все полученные смеси имели поглощения, характерные для двойных связей в областях 1640—1680 и 3060—3090  $\text{см}^{-1}$ , и приемлемый элементный анализ. Хроматограммы сняты на хроматографе ЛЖМ-8Д с катарометром. Колонки длиной 3 м с трицианэтоксипропаном (3 и 5%) на целите-545 и хроматоне и апиэзоном-Л (6%) на хроматоне. Температура 80—130°, скорость газа-носителя (гелий) 20—40 мл/мин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Казарян, А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. С. Аракелян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 27, 35 (1974).
2. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
3. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Р. М. Мкртчян, Арм. хим. ж., 28, 568 (1975).