

СИНТЕЗ АЛЛИЛКАРБИНОЛОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛДИГИДРО- 2Н-ПИРАНА И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТЕРЕОХИМИИ РАСКРЫТИЯ ДИГИДРОПИРАНОВОГО ЦИКЛА ХЛОРИСТЫМ АЦЕТИЛОМ

А. А. ГЕВОРКЯН, С. М. КОСЯН и Дж. И. ГЕЗАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 X 1977

При расщеплении 4-метилдигидро-2Н-пирана хлористым ацетилом образуется *цис*-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентен-2, в котором нуклеофильное замещение хлора происходит строго региоспецифично.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

4-Метилдигидро-2Н-пираны, получаемые циклоалкилизацией металлилкарбинола альдегидами и кетонами [1], благодаря их доступности являются довольно удобными объектами для различных синтезов. Особенно интересными могут быть синтезы на основе 4-метилдигидро-2Н-пирана (МДГП), являющегося наряду с 4-метилтетрагидропираном (МТГП) многотоннажным побочным продуктом производства изопрена по Принсу [2]. Несмотря на это многие его реакции до сих пор остаются неисследованными. В связи с этим нами начато систематическое изучение свойств указанных соединений.

В настоящем сообщении рассматривается реакция, происходящая между МДГП и хлористым ацетилом [3] в присутствии катализаторов реакции Фриделя-Крафтса.

ИК спектр получающегося продукта показывает, что при этом затрагивается эфирная связь дигидропирана, т. е. в результате расщепления С—О-связи в 1,2- или 1,6-положениях образуется или 1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентен-2 или 1-ацетокси-3-метил-5-хлорпентен-2.

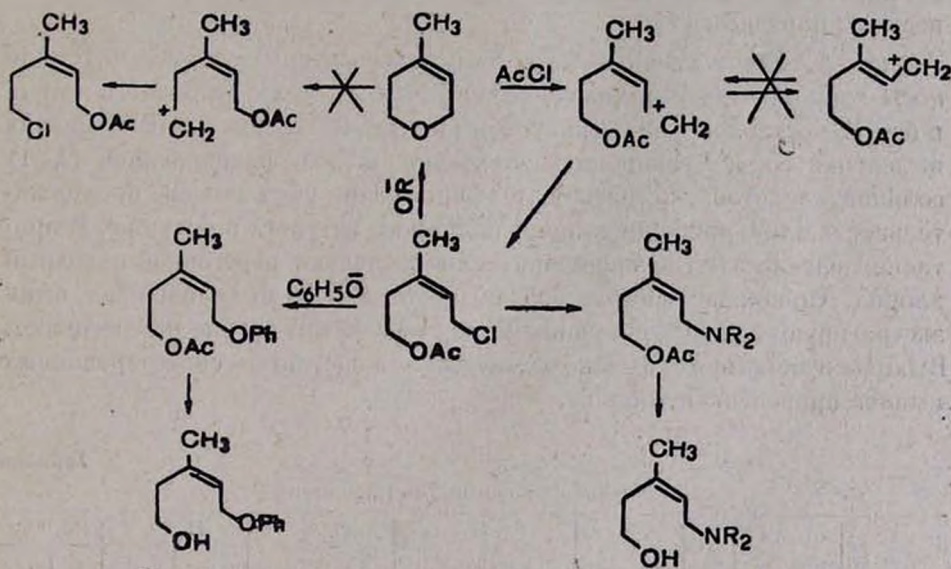
Расщепление эфирной связи могло произойти либо в результате нуклеофильного замещения хлор-ионом в промежуточном ониевом соединении, либо через образование соответствующего карбкатиона.

Независимо от пути протекания реакции можно было ожидать, что разрыв связи произойдет со стороны аллильного углеродного атома с образованием 1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2.

В соответствии со сказанным было установлено, что МТГП, содержащий только гомоаллильную С—О-связь, не реагирует с хлористым ацетилом.

Строение продукта расщепления было подтверждено также его реакциями с нуклеофилами. Благодаря наличию аллильного атома хлора с фенолятом калия и вторичными аминами он легко образует продукты замещения. Но аналогичная реакция с едкими щелочами—водным раствором поташа или алкоголятами щелочных металлов, всегда приводит к исходному МДГП. Этот факт указывает на *цис*-конфигурацию 1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2. Исключительное образование при расщеплении МДГП *цис*-хлорида указывает либо на протекание реакции по механизму S_N2 , либо на то, что промежуточный аллильный карбкатион является компактной ионной парой, не способной к мезомерии.

Кроме того, выяснилось, что в ИК спектрах аминокетов, эфирокетов и соответствующих аллилкарбинолов поглощения валентных и деформационных колебаний $C=C$ и $C=C-H$ связей остаются почти такими, как у исходного хлоракетата. Это свидетельствует о том, что в результате рассматриваемых реакций



конфигурация двойной связи не нарушается.

Экспериментальная часть

Чистота и идентичность полученных соединений контролировались ГЖХ на приборе «Хром-4» с катарометром. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 1 и 2 м, наполненных 15% полиэтиленгликоля 20М на хроматоне. Температура разделения 60—150°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

цис-1-Хлор-3-метил-5-ацетоксипентен-2. К 0,1 моля хлористого ацетата в 20 мл сухого бензола в присутствии 0,5 мл хлористого олова при

0—4° в течение часа при перемешивании прикапывают 0,13 моля 4-метилдигидро-2Н-пирана, реакционную смесь перемешивают еще час, приливают 1 мл пиридина, выпавший осадок отфильтровывают. После удаления растворителя перегонкой выделяют 15,86 г (90%) продукта, кипящего при 76—78°/3 мм, n_D^{20} 1,4620. Найдено %: С 54,9; Н 7,52; Cl 20,5. $C_{18}H_{13}ClO_2$. Вычислено %: С 54,3; Н 7,36; Cl 20,11. В ИК спектре имеются характерные поглощения С=С-связи при 840, 980 и 1670 и связи >CO при 1740 см^{-1} . По данным ГЖХ, соединение индивидуально.

Взаимодействие *цис*-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2 с едкими щелочами. К концентрированному раствору едкого кали в воде или спирте прикапывают 0,03 моля *цис*-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2. Сразу же начинается экзотермическая реакция, после утихания которой реакционную смесь экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния. Ректификацией выделяют 1,77 г (60%) 4-метилдигидро-2Н-пирана с т. кип. 117°/660 мм, n_D^{20} 1,4485, по ГЖХ, идентичного с известным образцом [2].

***цис*-1-Диалкиламино-3-метил-5-ацетоксипентены-2.** Смесь 0,1 моля *цис*-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2 и 0,22 моля вторичного амина в бензоле оставляют на сутки, затем кипятят 8—10 час. до прекращения выделения соли. Реакционную смесь подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром. При достаточной продолжительности алкилирования хлорид полностью вступает в реакцию. В противном случае из углеводородного слоя выделяют перегонкой исходный хлорид. Солянокислый раствор подщелачивают, выделившийся амин экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом натрия и перегоняют. Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных аминов приведены в таблице.

Таблица

цис- α,ω -Дизамещенные-3-метилпентены-2

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/3 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		N, %	
						найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
$N(C_2H_5)_2$	CH_3CO	61	96—98	1,4590	0,926	67,07	67,60	11,40	10,80	6,23	6,27
$N(C_2H_5)_2$	H	73	81,5—82	1,4720	0,906	70,55	70,17	12,32	12,80	8,11	8,23
$N(CH_3)_2$	CH_3CO	71	123	1,4765	0,967	69,29	69,33	10,45	10,20	6,30	6,22
$N(CH_3)_2$	H	83	125—127	1,4985	0,962	72,28	72,13	11,67	11,17	7,93	7,65

В ИК спектре валентное поглощение С=С-связи проявляется при 1670, а карбонила—при 1740 см^{-1} .

***цис*-1-Диалкиламино-3-метилпентен-2-олы-5.** Смесь 0,1 моля *цис*-1-диалкиламино-3-метил-5-ацетоксипентена-2 и 30 г 50% водного раство-

ра едкого кали при перемешивании нагревают 30—40 час., органический слой высаливают поташом, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом натрия. После отгонки растворителя перегонкой выделяют аминспирты, выходы и некоторые константы которых приведены в таблице. В ИК спектрах этих соединений (по ГЖХ, индивидуальных) имеются поглощения при 1670 ($C=C$) и 3200—3400 ($-OH$) и отсутствуют поглощения при 1740 cm^{-1} .

цис-1-Фенокси-3-метил-5-ацетопентен-2. К раствору 0,2 моля фенола и 0,2 моля поташа в 20 мл ацетона приливают 0,1 моля *цис-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2* и при 40—50° перемешивают 25—30 час. Затем выливают в воду и экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают над хлористым кальцием. Разгонкой выделяют 12 г продукта (51,2%), по ГЖХ, являющегося индивидуальным соединением, т. кип. 151—152°/3 мм, n_D^{20} 1,5215, d_4^{20} 1,059. Найдено %: С 71,14; Н 7,5. $C_{14}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 71,19; Н 7,69. В ИК спектре имеются поглощения при 1600 ($C=C$ аром.), 1670 ($C=C$) и 1740 cm^{-1} ($>CO$).

цис-1-Фенокси-3-метилпентен-2-ол-5. Смесь 8,5 г (0,03 моля) *цис-1-фенокси-3-метил-5-ацетоксипентена-2* и 25 г 10% раствора едкого кали кипятят 20 час., экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и разгонкой выделяют 3,5 г (66,9%) целевого продукта с т. кип. 136,5°/2 мм, n_D^{20} 1,5390, d_4^{20} 1,044. Найдено %: С 74,30; Н 8,41. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 74,6; Н 8,33. В ИК спектре имеются поглощения при 1500 и 1600 ($C=C$ аром.), 1670 ($C=C$) и интенсивный пологий пик при 3200—3600 cm^{-1} ($-OH$).

4-ՄԵԹԻԼԴԻԶԻԴՐՈՆ-2H-ՊԻՐԱՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԱԼԿԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԴԻԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԱՑԻՆ ՕՐԱԿԻ ԱՑԵՏԻԼՔԼՈՐԻԴՈՎ
ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՐՑԵՐ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Մ. ԿՈՍՅԱՆ Ե Զ. Ի. ԳՅԵԶԱԼՅԱՆ

4-ՄԵԹԻԼԴԻԶԻԴՐՈՆ-2-պիրանը ացետիլքլորիդով ճեղքելիս ստացվում է
ցիս-1-քլոր-3-մեթիլ-5-ացետօքսիբրոտեն-2-ը, որը մտնում է տեղակալման ու-
ակցիաների մեջ՝ առաջացնելով ցիս-պրոդուկտներ:

SYNTHESIS OF ALLYL CARBINOLS ON THE BASIS OF 4-METHYLDIHYDRO-2H-PYRAN AND SOME PROBLEMS OF STEREOCHEMISTRY OF SPLITTING OF THE DIHYDROPYRAN RING BY ACETYL CHLORIDE

A. H. GUEVORKIAN, S. M. KOSSIAN and J. I. GYEZALIAN

It was shown that the splitting of dihydro-2H-pyran by acetyl chloride leads to the formation of *cis*-1-chloro-3-methyl-5-acetoxybutene-2 which in substitution reactions produced *cis*-products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, В. Н. Фросин, А. С. Аракелян, Авт. свид. СССР, 505643, Бюлл. изобр. 9, 1976, А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 20, 276, 1033 (1976).
2. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
3. Пат. США, 3862212; РЖХ, 1975, 23Н65П.