

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.361.3+547.371

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЛИЛКАРБИНОЛОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ α -ХЛОРАЦЕТАТОВ 1,3-ДИЕНАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, С. М. КОСЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и С. А. ВАРТАНЯН

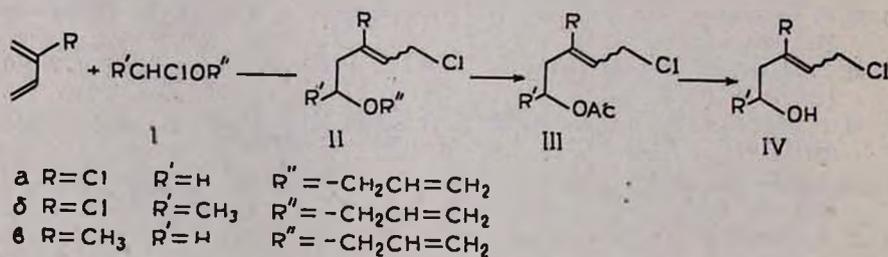
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IX 1981

Показано, что аллилкарбинолы IV получают расщеплением хлористым ацетилом аддуктов 1,3-диенов с α -хлорметилловыми эфирами и дальнейшим гидролизом образующихся хлорацетатов; в случае же алкилирования α -хлорацетатов 1,3-диенами образуется смесь продуктов, основную часть которой (63%) составляют производные хлортетрагидропирана.

Библ. ссылок 5.

В ходе изучения химии 4-метилдигидро-2Н-пирана (МДГП) мы столкнулись с фактом, противоречащим ранее известным закономерностям: расщеплением МДГП получили 5-ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентен, который после 6-часового перемешивания и нагревания с водой не теряет ацетоксильную группу [1]. Это обстоятельство показалось нам любопытным, потому что, судя по [2], хлорацетаты аналогичного строения, получающиеся при алкилировании хлорацетатов I ($R' = \text{CH}_3, \text{H}$; $R'' = \text{CH}_3\text{CO}$) 1,3-диенами, гидролизуются до соответствующих хлорспиртов IV уже при обычной обработке реакционной смеси водой при комнатной температуре.



Причиной различия в поведении одних и тех же хлорацетатов, получающихся двумя различными путями, могла быть их конфигурация: по схеме [1] мог образоваться Z, а по [2] E—изомер III в.

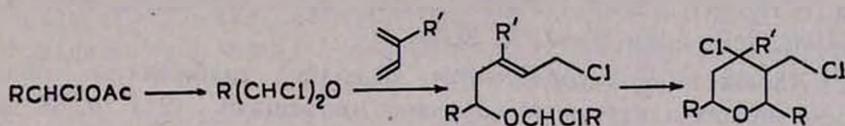
С целью выяснения указанного обстоятельства мы синтезировали IIIв присоединением аллилхлорметилового эфира к изопрену по вышеприведенной схеме с последующим расщеплением образующегося продукта IIв хлористым ацетилом по [1]. Ожидалось, что при этом преимущественно получится изомер, образующийся при аналогичной реакции алкилирования α -хлорацетатов изопреном [2]. Действительно, как показывают ПМР спектры (диагностическими являются пики метильных протонов) при 1,6 м. д. (для E-изомера) и 1,8 м. д. (для Z-изомера)

и ГЖХ данные, в этом случае получается другое соотношение Z,E-изомеров хлорацетата, чем при расщеплении производных МДГП по [2].

Несмотря на это, хлорацетат IIIe, полученный алкилированием α -хлорэфира Iв, гидролизуется так же трудно, как и полученный по [2].

Аналогично ведут себя ацетаты хлорспиртов IIa и IIб, полученные из хлоропрена и α -хлоралкиловых эфиров. Их удается гидролизовать в присутствии серной кислоты и спирта после длительного стояния.

Повторение работы [2] показало, что причиной расхождения является то, что в результате реакции α -хлорацетатов с 1,3-диенами образуется смесь III, IV и производных пирана, в которой содержание III меньше 25%, спирта IV около 12%, а основными продуктами реакции являются производные тетрагидропирана. Видимо, α -хлорацетаты под влиянием хлористого цинка диспропорционируют с образованием бис- α -хлорэфиров, реагирующих с 1,3-диенами по известной схеме [3].



Следует отметить также, что основным продуктом (ТСХ) алкилирования хлоропрена по [4] также является 4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиран. Видимо, в условиях хлоралкилирования [4] промежуточно получается бис-хлорметиловый эфир, реагирующий с хлоропреном по описанной ранее схеме [3].

Полученные результаты находятся в полном согласии с тем, что в условиях циклоалкилирования бис- α -хлорметиловых эфиров 1,3-диенами редко удается остановить реакцию на стадии образования эфиров аллилкарбинолов—последние исключительно легко циклизуются, не успевая гидролизаться в производные аллилкарбинола [5].

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность, а также соотношение полученных изомеров контролировали ГЖХ на приборах ЛХМ-8Д (с катарометром) и «Хром-4». Разделение проводили на аналитических колонках длиной 2 м, наполненных 5% апиезона Л, М на хроматоне NAW и 7% ПЭГ 20000 на инертоне. Температура разделения 120, 130 и 150°, скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин. ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer-12В» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

5-Аллилокси-1,3-дихлор-2-пентен. В колбу, снабженную холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой, помещают 17,7 г хлоропрена (0,2 моля) и 0,2 г $ZnCl_2$ и в течение часа прикапывают 21,3 г (0,2 моля) аллилхлорметилового эфира. Температуру поддерживают охлаждением водой при 20—22°. После прибавления всего количества хлорэфира продолжают перемешивание еще 3,5 ч. Затем промывают реакционную смесь 30 мл 10% раствора K_2CO_3 , отделяют углеводородный слой, водный экстрагируют 3×30 мл эфира, эфирные вытяжки су-

шат над CaCl_2 . После удаления эфира перегонкой получают 12 г (40%) IIa, т. кип. $69-71^\circ/1 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,1380$, $n_D^{20} 1,4600$. Найдено %: С 49,22; Н 6,24; Cl 35,85. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 49,23; Н 6,15; Cl 36,41. В ИК спектре имеются поглощения при 1640, 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 3090 см^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$). В ПМР спектре сигналы протонов проявляются при δ , м. д.: 2,6 т ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, 2H), 3,95 д (OCH_2 , 2H), 5,2 м ($\text{HC}=\text{C}$, 1H), 5,8 м ($\text{C}=\text{CH}_2\text{Cl}$, 2H).

5-Аллилокси-1,3-дихлор-2-гексен. Получают аналогично вышеописанному IIa из 26,55 г (0,3 моля) хлоропрена, 40 г (0,3 моля) α -хлорэтиллалилового эфира и 0,1 г ZnCl_2 . Выход 21,3 г (41%), т. кип. $95-97^\circ/5 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,090$, $n_D^{20} 1,4820$. Найдено %: С 52,43; Н 6,05; Cl 33,01. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 51,67; Н 6,69; Cl 33,97. В ИК спектре имеются характерные поглощения при 1640, 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 3090 см^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$), в ПМР спектре сигналы протонов проявляются при δ , м. д.: 1,1 д (CH_3 , 3H), 2,4 д ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, 2H), 3,8 м (CHOCH_2 , 3H), 5,15 м ($\text{C}=\text{CH}_2$, 2H), 5,8 м ($\text{C}=\text{CH}_2$, 2H).

5-Ацетокси-1,3-дихлор-2-пентен. В колбу, снабженную мешалкой, холодильником и капельной воронкой, помещают 12 г (0,068 моля) IIa, 20 мл бензола и 0,5 мл SnCl_4 . При $0-4^\circ$ в течение получаса прикапывают 8,5 г хлористого ацетила. По окончании прикапывания продолжают перемешивание при той же температуре еще 5 ч. Затем промывают водой, экстрагируют эфиром, сушат над CaCl_2 . После удаления эфира вакуумной перегонкой выделяют 10 г (76,7%) продукта, т. кип. $79-80^\circ/4 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,3112$, $n_D^{20} 1,4990$. Найдено %: С 41,88; Н 5,03; Cl 35,14. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 42,64; Н 5,07; Cl 36,04. В ИК спектре имеются поглощения при 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 1670 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), в ПМР спектре -- сигналы протонов при δ , м. д.: 2,1 с ($\text{CH}_3\text{OC}=\text{O}$, 3H), 2,63 т (CH_2 , 2H), 4,25 д (CH_2Cl , 2H), 4,28 т (OCH_2 , 2H), 6,03 т ($\text{C}=\text{CH}$, 1H).

1,3-Дихлор-2-пентен-5-ол. Смесь 9 г (0,043 моля) IIIa, 15 мл этанола и 2 капль конц. серной кислоты оставляют при комнатной температуре на 17 дней, после чего ее нейтрализуют 15% раствором K_2CO_3 , нагревают в течение часа с обратным холодильником до $60-70^\circ$, затем отфильтровывают и перегоняют. Получено 3,3 г (50%) IVa, т. кип. $95-96^\circ/6 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,2840$, $n_D^{20} 1,5021$. Найдено %: С 39,13; Н 5,48; Cl 45,08. $\text{C}_5\text{H}_8\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 38,71; Н 5,15; Cl 45,85. В ИК спектре имеются характерные поглощения при 3400 (ОН), 1660 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), ПМР спектр, δ , м. д.: 2,5 т ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, 2H), 3,75 т (OCH_2 , 2H), 4,2 д (CH_2Cl , 2H), 4,5 с (ОН, 1H), 5,85 т ($\text{C}=\text{CH}$, 1H).

5-Ацетокси-1,3-дихлор-2-гексен. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 8,5 г (0,1 моля) хлористого ацетила, 0,5 мл SnCl_4 , 25 мл бензола и при комнатной температуре в течение 10 мин прикапывают 13,5 г (0,064 моля) IIб. Температура реакционной смеси повышается до 30° , нагреванием доводят ее до 60° и продолжают перемешивание еще 2,5 ч. Затем приливают при охлаждении холодной водой 1,5 мл NEt_3 . Смесь отфильтровывают, осадок промывают эфиром и перегонкой в вакууме

выделяют (после удаления эфира и бензола) 7 г (52%) вещества, т. кип. 91—92°/4 мм. d_4^{20} 1,1745, n_D^{20} 1,4765. Найдено %: С 46,55; Н 5,07; Cl 32,91. $C_8H_{11}O_2Cl_2$. Вычислено %: С 45,71; Н 5,29; Cl 33,81. В ИК спектре имеются поглощения при 1650 (C=CH), 1730 cm^{-1} (СОСН₃), в ПМР спектре, δ , м. д.: 1,3 д (СН₃, 3Н), 2,0 с (СОСН₃, 3Н), 2,6 д (СН₂С=СН, 2Н), 3,9 т (ОСН, 1Н), 4,18 д (СН₂Сl, 2Н), 5,8 т (С=СН, 1Н).

1,3-Дихлор-2-гексен-5-ол. Аналогично получению 1,3-дихлорпентен-5-ола, из 7 г (0,03 моля) IIIв, 15 мл СН₃ОН получают 2,4 г (42,83%) IVв, т. кип. 89—91°/4 мм. d_4^{20} 1,1959, n_D^{20} 1,4930. Найдено %: С 43,45; Н 5,61; Cl 42,17. Вычислено %: С 42,60; Н 5,91; Cl 42,01. В ИК спектре имеются характерные поглощения в области 1650 (C=СН), 3400 cm^{-1} (ОН), в ПМР спектре сигналы протонов проявляются при δ , м. д.: 1,5 д (СН₃, 3Н), 2,4 д (СН₂С=С, 2Н), 3,1 с (ОН, 1Н), 3,95 т (СНО, 1Н), 4,15 д (СН₂Сl, 2Н), 5,8 т (С=СН, 1Н).

5-Аллилокси-3-метил-1-хлор-2-пентен. Аналогично получению Ia, из 13,6 г (0,2 моля) изопрена, 21,3 г аллилхлорметилового эфира и 0,2 г ZnCl₂ получают 15 г (59,7%) продукта. т. кип. 103—104°/14 мм, d_4^{20} 1,026, n_D^{20} 1,4772. Найдено %: С 61,05; Н 8,03; Cl 21,24. $C_9H_{13}OCl$. Вычислено %: С 61,94; Н 8,59; Cl 20,34. В ИК спектре имеются поглощения при 1660 (C=C), 3080 cm^{-1} (СН=СН₂).

В ПМР спектре
 $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \delta, \text{ м. д.} \end{matrix}$
 сигналы протонов проявляются при δ , м. д.: 1,6 с (C=, 3Н), 1,75 т (=CСН₂, 2Н), 4,05 д (СН₂Сl, 2Н), 3,5 м (СН₂ОСН₂, 4Н), 5,25 м (СН₂=С, 2Н), 4,05 м (С=СН, 1Н).

5-Ацетокси-3-метил-1-хлор-2-пентен. Аналогично получению IIIа, из 13,5 г (0,08 моля) Ib, 8,5 г хлористого ацетила, 20 мл бензола и 0,5 мл SnCl₄ получают 5,5 г (40%) вещества, т. кип. 76—78°/4 мм, d_4^{20} 1,003, n_D^{20} 1,4725. Найдено %: С 55,40; Н 7,36; Cl 21,09. $C_9H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: С 54,39; Н 7,36; Cl 20,11. В ИК спектре имеются поглощения при 1660 (C=C), 1750 cm^{-1} (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,65 с (C=CСН₃, 3Н), 1,98 с (СОСН₃, 3Н), 1,75 т (C=CСН₃, 2Н), 3,4 т (ОСН₂, 2Н), 4,07 д (СН₂Сl, 2Н), 4,2 м (С=СН, 1Н).

1,3-ԴԻԵՆՆԵՐՈՎ ՔԼՈՐԱՑԵՏԱՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՄԱՄԲ ԱԼԻԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Մ. ՔՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ IV ալիլկարբինոնները կարելի է սինթեզել ելնելով 1,3-դիենների α -քլորմեթիլեթերներով ալիլիված արգասիքների ճեղքումից և առաջացած քլորացետատների հետագա հիդրոլիզից:

ALLYLCARBINOL FORMATION BY THE ALKYLATION OF α -CHLOROACETATES WITH 1,4-DIENES

A. A. GUEVORKIAN, S. M. KOSSIAN, A. S. ARAKELIAN
and S. A. VARTANIAN

It has been shown that allylcarbinols can be obtained by splitting the adducts of 1,3-dienes and α -chloroacetates with acetic acid chloride and subsequently hydrolysing the unsaturated chloroacetates thus formed. In the case of the alkylation of chloroacetates tetrahydropyran derivatives were formed predominantly.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезальян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
2. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ, 32, 3707 (1962).
3. С. А. Вартанян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 259 (1962).
4. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезальян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
5. А. А. Геворкян, Докт. дисс., Ереван, 1978.

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, 296—302 (1983 г.)

УДК 547.811

ПРИСОЕДИНЕНИЕ α -ХЛОРЕФИРОВ К 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНУ И ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и А. И. ДВОРЯНЧИКОВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XII 1981

Показано, что в присутствии каталитических количеств хлористого цинка 4-метилентетрагидропиран с α -хлорэфирами образует аддукты с высокими выходами. Изучено дегидрохлорирование этих аддуктов и показано, что в протонных растворителях дегидрохлорирование протекает региоселективно с образованием дигидропиранов II. Табл. 3, библиограф. ссылки 9.

Ранее было показано, что кратная связь 4-метилентетрагидропирана (МТГП) обладает высокой реакционной способностью по отношению к галогенам [1], карбенам [2], хлористому водороду [3]. Причем было замечено, что МТГП в отличие от 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана с хлористым ацетилом не реагирует [4].

В связи с этим интересно было выяснить поведение МТГП по отношению к ряду других углеродсодержащих электрофилов. Было показано, что МТГП в присутствии каталитических количеств хлористого цинка с α -хлорэфирами образует аддукты с выходами, достигающими 70—90%.