

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.

Л И Т Е Р А Т У Р А

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

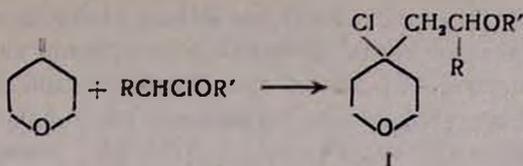
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

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.

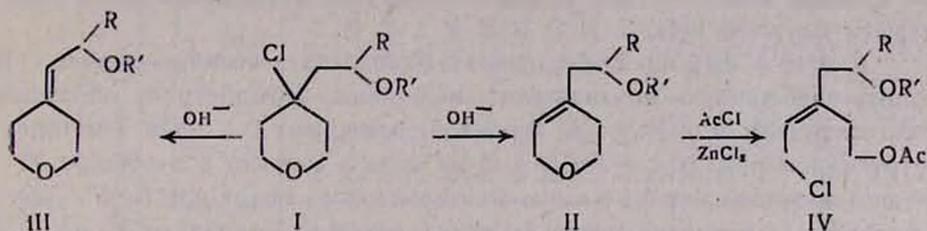
Ранее было показано, что кратная связь 4-метилентетрагидропирана (МТГП) обладает высокой реакционной способностью по отношению к галогенам [1], карбенам [2], хлористому водороду [3]. Причем было замечено, что МТГП в отличие от 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана с хлористым ацетилом не реагирует [4].

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%.



В связи с тем, что большое число дигидропиранов проявляло душистые овойства [5], было проведено дегидрохлорирование аддуктов I. Кроме того, изучение этой реакции могло дать дополнительный материал о влиянии *p*-эффекта в молекулах, сочетающих в себе *p*-электронные центры в цикле и вне его.

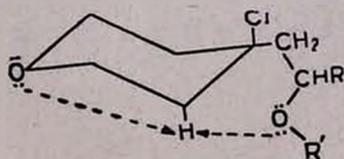
Исследования показали, что дегидрохлорирование I легко протекает под действием как водных, так и спиртовых щелочей. При этом с хорошими выходами получается смесь олефинов II и III с существенным преобладанием (ПМР, ГЖХ) первого изомера.



На преимущественное образование дигидропиранов II также указывает его реакция (в случае $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$) с хлористым ацетилом: при этом аналогично [4] происходит расщепление гетероцикла с образованием линейного аддукта, содержащего CH_3O -группировку. Спектр ПМР, δ , м. д.: 3,2 с (3H), 3,4 м (2H), 1,92 с (3H), 2,1 н (2H), 3,95 м (2H), 5,35 м (1H).

Полученные данные можно объяснить учитывая ранее рассмотренный нами *p*-эффект, согласно которому, региоселективность дегидрохлорирования молекул, содержащих соседние с *p*-электронами группы, определяется правилом Гофмана [6]. Известно, что окись 1-диметиламино-1-метилциклогексана, в которой отсутствует влияние *p*-электронов соседней группы, при фрагментации по схеме *p*-электронного взаимодействия преимущественно (97%) образует метиленициклогексан [7].

Таким образом, еще раз подтверждается тот факт, что появление *p*-электронных центров в молекуле сказывается на региохимии дегидрохлорирования. В данном случае возникает конкуренция между двумя центрами *p*-электронов соседних групп за депротонирование, в которой превалирующим становится влияние *p*-электронного эффекта боковой цепи. Возможно, что здесь сказывается также влияние *p*-электронов боковой цепи и гетероатома [8] с одним и тем же атомом водорода по схеме:



Малую долю III в смеси олефинов можно объяснить и сильным стерическим затруднением взаимодействия p -электронов кислорода гетероцикла с соседними с C—Cl связью протонами боковой цепи. Иначе, при наличии сравнимых стерических возможностей в результате дегидрохлорирования можно было ожидать хотя бы равную смесь олефинов [9].

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на колонках длиной 2 м и диаметром 3 мм, наполненных 5% ПЭГ 20000 на инертоне и 7% апиезона М на хроматоне NAW. Температура разделения 130, 150 и 180°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин.

ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры— на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

Синтез 4-(β -алкил- β -алкокси)-4-хлорэтилтетрагидропиранов. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 0,1 моля 4-метилтетрагидропирана, 0,1 г $ZnCl_2$ в 5 мл сухого ацетона и в течение 30—40 мин прикапывают 0,1 моля α -хлорметилового эфира при 0—5°. Смесь выдерживают при этой температуре 6 ч, затем нейтрализуют 15 мл 10% водного раствора поташа, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. Эфир отгоняют и перегонкой получают 4-(β -алкил- β -алкокси)-4-хлорэтилтетрагидропираны. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементного анализа приведены в табл. 1.

Дегидрохлорирование хлоридов I. К спиртовому раствору этилата калия, нагретому до 75—80°, при перемешивании медленно прикапывают хлориды I. Нагревание продолжают еще 4 ч. Обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, высушивают над $CaCl_2$. Эфир отгоняют и разгонкой в вакууме выделяют дигидропираны, некоторые характеристики которых приведены в табл. 2 и 3.

4-ՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻՆ α -ԲԼՈՐԵԹԵՐԵՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔԵՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՅԻՎՈՎ

Ցույց է տրվել, որ կատալիտիկ քանակությամբ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ 4-մեթիլենտետրապիրանը α -քլորեթերների հետ բարձր ելքերով առաջացնում է միացման արգասիքներ: Ուսումնասիրվել է նրանց դեհիդրոքլորացումը և ցույց է տրվել, որ պրոտոնային լուծիչներում դեհիդրոքլորացումը ընթանում է ռեգիոսելեկտիվորեն և հիմնականում բերում է II դեհիդրոպիրանների առաջացմանը:

4-Хлор-4-(β-алкоксиэтил)-тетрагидропираны (I)

Таблица 1

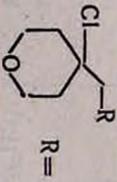
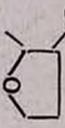
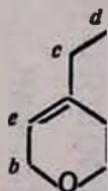
 R =	T _{жкп} , °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Уро- вень	C, %		H, %		Cl, %	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₂ OCH ₃	122—124/18	1,4732	1,1169	74	53,15	53,78	8,24	8,40	19,97	19,88
CH ₂ OCH ₂ CH ₃	110—112/20	1,4655	1,0612	78	56,31	56,10	9,00	8,83	18,27	18,44
CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	116—118/16	1,4643	1,0167	85	59,49	58,11	9,24	9,20	16,99	17,19
CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	112—114/15	1,4628	1,0558	82	58,32	58,11	9,11	9,20	17,26	17,19
CH ₂ O(CH ₂) ₃ CH ₃	137—139/20	1,4640	1,0064	84	59,71	59,86	9,60	9,52	16,12	16,09
CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	129—131/20	1,4630	1,060	94	60,10	59,86	9,41	9,52	15,94	16,09
CH ₂ O(CH ₂) ₄ CH ₃	131—134/13	1,4603	1,0048	86	61,22	61,40	9,76	9,80	15,01	15,13
CH ₂ O(CH ₂) ₃ CH(CH ₃) ₂	151—153/28	1,4628	1,0035	88	61,45	61,40	9,90	9,80	15,18	15,13
CH ₂ O(CH ₂) ₈ CH ₃	168—170/27	1,4580	0,9233	90	66,29	66,09	10,75	10,67	12,13	12,22
CH(OCH ₃)CH ₃	103—105/13	1,4652	1,0661	80	56,30	56,10	8,98	8,83	18,20	18,44
CH(OCH ₂)CH(CH ₃) ₂	131—133/15	1,4675	1,0301	70	60,14	59,86	9,37	9,52	15,81	16,09
CH(OCH ₂) ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	118—120/10	1,4678	1,0279	75	60,20	59,86	9,49	9,52	16,24	16,09
CH(OCH ₂) ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	148—151/20	1,4682	1,0017	80	60,84	61,40	9,91	9,80	15,09	15,13
CH(OCH ₂) ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	134—137/12	1,4670	1,0246	77	61,68	61,40	9,84	9,80	15,03	15,13
	134—137/20	1,5002	1,1441	86	50,44	50,20	6,78	6,69	29,95	29,70

Таблица 2

Дигидропираны II и III

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Соотношения II : III	С. %		Н, %	
							найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
H	CH ₃	59	92—93/22	1,4668	0,9141	94,6 : 5,4	67,42	67,60	10,02	9,85
H	C ₃ H ₇	69	101—102/12	1,4645	0,8952	92,9 : 7,1	66,06	65,88	10,51	10,58
H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	60	116—118/17	1,4618	0,9309	100 : 0	71,73	71,74	10,86	10,87
H	(CH ₃) ₂ CH	66	106—108/20	1,4595	0,8779	100 : 0	65,49	65,88	10,42	10,58
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	73	122—125/15	1,4623	0,9484	97 : 3	72,96	72,72	11,43	11,11
H	CH ₂ CH ₃	60	96—98/8	1,4620	0,9024	99,5 : 0,5	69,33	69,23	10,31	10,25
H	C ₄ H ₉	52	120—122/15	1,4605	0,9352	98,5 : 1,5	71,70	71,74	10,94	10,87
C ₃ H ₇	CH ₃	62	118—120/18	1,4618	0,9552	96,7 : 3,3	71,86	71,74	10,98	10,87
C ₄ H ₉	CH ₃	74	131—133/20	1,4655	0,9465	97,3 : 2,7	72,67	72,72	10,99	11,11
H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	74	138—141/28	1,4595	0,9486	100 : 0	72,60	72,72	10,06	11,11
H	C ₅ H ₁₁	85	142—144/29	1,4570	0,9499	100 : 0	73,01	72,72	11,24	11,11
(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	85	104—106/11	1,4611	0,9547	100 : 0	74,50	74,71	11,01	10,87
CH ₃	CH ₃	72	83—85/12	1,4598	0,9616	10) : 0	69,60	69,23	10,09	10,25



R	R'	H _a	H _b
H	CH ₃	3,4 τ (2H)	3,75 μ (2H)
H	C ₃ H ₇	3,6 τ (2H)	3,92 μ (2H)
H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	3,5 τ (2H)	3,85 μ (2H)
H	(CH ₃) ₂ CH	3,5 τ (2H)	3,85 μ (2H)
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	3,5 τ (2H)	3,86 μ (2H)
H	C ₂ H ₅	3,46 τ (2H)	3,8 μ (2H)
H	C ₄ H ₉	3,64 τ (2H)	3,97 μ (2H)
C ₄ H ₉	CH ₃	3,5 τ (2H)	3,86 μ (2H)
C ₃ H ₇	CH ₃	3,6 τ (2H)	3,98 μ (2H)
H	(CH ₃) ₂ CHC ₂ H ₄	3,61 τ (2H)	3,85 μ (2H)
H	C ₅ H ₁₁	3,62 τ (2H)	3,95 μ (2H)
(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	3,65 τ (2H)	4,0 μ (2H)
CH ₃	CH ₃	3,6 τ (2H)	3,95 μ (2H)

Таблица 5

(ПМР, δ , м. д.)

H_c	H_d	H_e	Протоны в R'	Протоны в R
1,88 м (4H)	3,18 т (2H)	5,2 м (1H)	3,02 с (3H)	
2,15 м (4H)	3,32 т (4H)	5,42 м (1H)	0,8 т (3H)	
1,95 м (4H)	3,12 т (4H)	5,3 м (1H)	0,75 д (1H)	
1,95 м (4H)	3,3 м (3H)	5,28 м (1H)	0,95 д (6H)	
1,88 м (6H)	3,15 м (1H)	5,3 м (1H)	3,1 с (3H)	0,75 д (6H)
1,9 м (4H)	3,12 т (4H)	5,25 м (1H)	0,88 т (3H)	
2,15 м (4H)	3,32 т (4H)	5,35 м (1H)	0,92 иск. т (3H)	
1,9 м (4H)	3,3 м (1H)	5,3 м (1H)	3,12 с (3H)	0,72 иск. т (3H)
2,05 м (4H)	3,35 м (1H)	5,38 м (1H)	3,05 с (3H)	0,85 иск. т (3H)
2,06 м (4H)	3,3 м (4H)	5,38 м (1H)	0,85 д (3H)	
2,1 м (4H)	3,4 т (4H)	5,38 м (1H)	0,85 иск. т (3H)	
2,05 м (4H)	3,01 м (1H)	5,42 м (1H)	3,25 с (3H)	0,85 д (3H)
2,05 м (4H)	3,12 м (1H)	5,38 м (1H)	3,18 с (3H)	0,98 д (3H)

ADDITION OF α -CHLOROETHERS TO 4-METHYLENETETRAHYDRO- PYRAN AND DEHYDROCHLORINATION OF THE ADDUCTS THUS FORMED

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN and A. I. DVORIANCHIKOV

It has been shown that 4-methylenetetrahydropyran forms adducts with α -chloroethers in high yields in the presence of catalytic amounts of zinc chloride. The dehydrochlorination of these adducts leads to the formation of dihydropyrans II, predominantly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Н. М. Хизанцян, А. С. Аракелян, Г. А. Паносян, ХГС, 1981, 1025.
2. А. А. Геворкян, Н. М. Хизанцян, П. И. Казарян, Г. А. Паносян, ХГС, 1981, 167.
3. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 276 (1976).
4. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезалян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
5. А. А. Геворкян, Докт. дисс., Ереван, 1978.
6. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
7. Э. Илизе, Н. Аллингер, С. Энжлал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, Изд. «Мир», М., 1969.
8. А. А. Соре, С. L. Bumgardner, E. E. Schweizer, JACS, 79, 4729 (1957).
9. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, О. В. Авакян, Арм. хим. ж., 34, 490 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 5, 302—308 (1983 г.)

УДК 547.81.07+547.824.07

ДИАМИНЫ, АМИНОАМИДЫ И АМИНОНИТРИЛЫ СПИРОТЕТРАГИДРОПИРАНОПИПЕРИДИНОВОГО РЯДА

Р. А. КУРОЯН, Г. М. СНХЧЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 I 1981

С целью изучения биологических свойств на основе спиротетрагидропиранопиперидинов получены диамины, аминокамиды и аминокнитриллы, в которых функциональные группы удалены друг от друга различным числом метиленовых групп.

Табл. 1, библиограф. ссылки 2.

Недавно нами был описан общий метод синтеза спиротетрагидропиранопиперидинов [1].

В данной работе с целью изучения биологических свойств на основе указанных спиробигетероциклических соединений получены некоторые диамины, аминокамиды и аминокнитриллы, в которых функциональные группы удалены друг от друга различным числом метиленовых групп. Так, при взаимодействии I, II с пропаргилбромидом в среде ацетонитрила получены N-пропаргилпроизводные спиробигетероциклов III, IV, которые в условиях реакции Манниха дают непредельные амины V—VII. Спироамины I, II легко реагируют с хлорацетонитрилом с образованием аминокнитрилов VIII, IX, цианэтилируются акрилонитрилом в амино-