

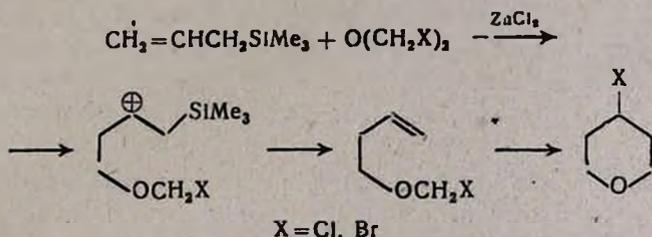
## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.811+547.245

СИНТЕЗ 4-ГАЛОГЕНТЕТРАГИДРОПИРАНОВ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ  
АЛЛИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА С бис-ГАЛОГЕНМЕТИЛОВЫМИ  
ЭФИРАМИ

Ранее было показано, что бис- $\alpha$ -галогенэфиры при реакции с олефинами наряду с 1 : 2 аддуктами образуют 4-галогентетрагидропираны [1]. Представлялось, что промежуточный карбокатион, получающийся в ходе образования 1 : 1 аддукта, депротонируется против правила Зайцева с образованием  $\alpha$ -галогенэфира аллилкарбинола, далее циклизующегося в 4-галогентетрагидропиран.

Если эти представления соответствуют действительности, то следовало ожидать, что аллильные кремнийорганические соединения при реакции с бис-галогенметиловыми эфирами также приведут к тетрагидропиранам, т. к.  $\beta$ -триметилсилильные карбокатионы, как известно [2], проявляют большую склонность к фрагментации по Si—C связи, чем их углеводородные аналоги по C—H связи. Действительно, взаимодействие бис-хлорметилового эфира с аллилтриметилсиланом в присутствии хлористого цинка привело к 4-хлортетрагидропирану. Аналогично реагирует бис-бромметиловый эфир.



К смеси 11,5 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира, 13,6 г (0,1 моля) хлористого цинка и 50 мл сухого эфира прибавили 11,4 г (0,1 моля) аллилтриметилсилана. Внешним охлаждением поддерживали температуру 30°. Смесь кипятили 10 ч, экстрагировали эфиром, промыли водой и высушили над сульфатом магния. Перегонкой выделили 2,4 г (20%) вещества с т. кип. 63—65°/30 мм,  $n_D^{20}$  1,4627, идентичного известному образцу [3].

Аналогично из бис-бромметилового эфира получили с 26% выходом 4-бромтетрагидропиран с т. кип. 58—60°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4900 [4].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
2. Д. А. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 116.
3. J. Colonge, P. Boisde, Comptes rend., 240, 1552 (1965).

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 547.526+547.651+542.947

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ 4-ХЛОР-2,2-ДИАЛКИЛБЕНЗ (f)-  
ИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ ИЗ ДИАЛКИЛПРОПАРГИЛ-  
(3-ФЕНИЛ-2,3-ДИХЛОРАЛЛИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ  
В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

А. В. АТОМЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Арм. ССР

Поступило 28 VI 1984

Ранее [1] было высказано предположение, что в случае циклизации брамистого диэтилаллил (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония циклизации предшествует дегидрохлорирование с образованием  $\alpha$ -алленовой группировки. Впоследствии появились сомнения в справедливости этой схемы, т. к. вслед за образованием 3-хлор-1,2-алленовой группировки в исходной соли неминуемо должна была последовать анионизация второго атома хлора в положении 3 в результате нуклеофильного замещения с переносом реакционного центра [2]. Кроме этого, было установлено, что указанная соль циклизуется и в отсутствие щелочи простым нагреванием водного раствора с отгонкой образовавшейся соляной кислоты [3]. В то же время диметилпропаргил (3-фенил-2,3-дихлораллил) аммоний (I) при нагревании его водного раствора не подвергается изменению, а в щелочной среде образует 4-хлор-2,2-диметилбенз (f) изоиндолиниевую соль с количественным выходом [4]. Образование конечного продукта можно было представить схемой 1.

Схема 1.

