

114. *Бабалян А. Т., Вартамян Н. Г., Зурабов И. Я.* — ЖОХ, 1955, т. 25, 1610.  
 115. Пат. 1219472 (1966), ФРГ—РЖХ, 1975, 11Н32П.  
 116. *Огава М., Кusunoki М., Kitabatake М.* — Yuki Gosei Kagaku Kioakai Shi., 1965, vol. 23, № 2, p. 165.  
 117. Пат. 40—25412 (1965), Яп. — РЖХ, 1967, 22Н38П.  
 118. Пат. 40—25413 (1965), Яп. — РЖХ, 1967, 22Н35П.  
 119. Пат. 46—7923 (1971), Яп. — РЖХ, 1971, 22Н36П.  
 120. Пат. 1244158 (1968), ФРГ — РЖХ, 1969, 7Н42П.  
 121. *Мартыросян Г. Т.* — Расщепление аммониевых солей содержащих β,γ-непредельные группы. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М. ИНЭОС, 1961, 15с.  
 122. Пат. 3149171 (1964), США—РЖХ, 1966, 15Н27П.  
 123. Пат. 47—38906 (1972), Яп. — С. А., 1973, vol. 78, 137639.  
 124. Пат. 49—807 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н40П.  
 125. Пат. 48—42617 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н35П.  
 126. Пат. 50—24644 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 7Н18П.  
 127. Пат. 49—805 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н39П.  
 128. Пат. 48—42619 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н37П.  
 129. Пат. 48—42616 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н34П.  
 130. Пат. 50—17447 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 19Н18П.  
 131. Пат. 50—22013 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 18Н25П.  
 132. Пат. 53—43483 (1978), Яп. — РЖХ, 1979, 20Н18П.  
 133. Пат. 3887626 (1975), США — РЖХ, 1976, 6Н25П.  
 134. Пат. 54—12443 (1979), Яп. — РЖХ, 1980, 3Н12П.  
 135. Пат. 47—13253 (1973), Яп. — РЖХ, 1973, 4Н26П.  
 136. Пат. 3079445 (1963), США — РЖХ, 1965, 5Н23П.  
 137. Пат. 48—42618 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н30П.  
 138. Пат. 49—165 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н41П.  
 139. Пат. 48—804 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н38П.  
 140. Пат. 52—13644 (1977), Яп. — РЖХ, 1978, 6Н36П.  
 141. Пат. 50—17447 (1975), Яп. — РЖХ, 1979, 20Н18П.  
 142. Пат. 48—42614 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н33П.  
 143. *Николински А., Андолова Л.* — Годяши. Вист. хим. — техн. ин-та, Бургас, 1972, т. 73, № 9, С. 271.  
 144. Пат. 41—13252 (1966), Яп. — РЖХ, 1975, 11Н34П.  
 145. Пат. 1144261 (1963), ФРГ — С. А., 1963, vol. 59, 6275.  
 146. Пат. 986060 (1965), Великобрит. — С. А., 1965, vol. 62, 161116.  
 147. Пат. 47—13252 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 4Н25П.  
 148. Пат. 1115236 (1960), ФРГ — С. А., 1962, vol. 56, 8560.  
 149. Пат. 56—38573 (1981), Яп. — РЖХ, 1982, 17Н24П.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 431—437 (1986 г.)*

УДК 547.811+547.222

## СОПРЯЖЕННОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНА И 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1985

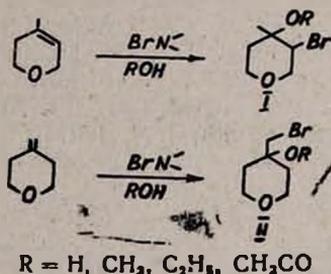
Показано, что 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирани (МДГП) и 4-метилентетрагидропирани (МТГП) легко дифункционализируются путем сопряженного галогенирования. При

использовании в качестве стартерных реагентов N-бромсукцинимид и дибромантита терминаторами реакции могут быть вода, спирты и кислоты, а при применении хлора и брома—ТГФ, уксусный ангидрид и эпихлоргидрин. Из полученных галогенгидринов и их эстетатов получены оксиды МДГП и МТГП.

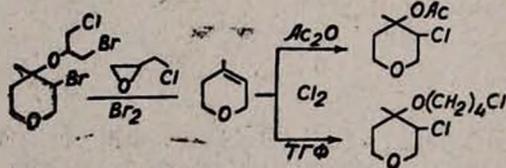
Табл. 4, библи. ссылок 4.

Сопряженное присоединение под влиянием галогенов является одним из удобных путей функционализации олефинов [1]. Круг применяемых в этой реакции стартерных реагентов довольно широк. Для этой цели, кроме самих галогенов, применяют также различные N- и O-галогенсодержащие соединения [2]. Объясняется это специфическим действием каждого из этих реагентов в присутствии различных терминаторов реакции—спиртов, воды, кислот и др. Например, как и во многих других случаях, не удастся путем введения хлора в смесь МДГП и спирта получить хлорэфиры с препаративными выходами. Такими же неудачными оказались наши попытки аналогичного получения хлорэфиров из МТГП и бромэфиров—из МДГП и МТГП.

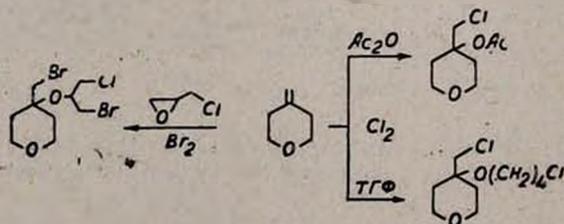
Более подходящими для этой цели реагентами оказались N-бромсукцинимид (НБСИ) и дибромантин. При этом в качестве терминаторов реакции, кроме спиртов, удастся использовать также воду и уксусную кислоту. В результате реакции, идущей, как правило, с разогревом, получают тетрагидропираны I и II с хорошими выходами (табл. 1).



Поменяв терминаторы реакции, нам удалось получить галогенэфиры, используя хлор и бром. Так, хлорирование МДГП в ТГФ и в уксусном ангидриде, а также бромирование в эпихлоргидрине приводят к продуктам сопряженного присоединения с высокими выходами.

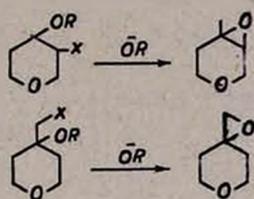


Аналогично ведет себя МТГП.



Этилацетат и серный эфир в эту реакцию не вовлекаются. Из этих фактов вытекает, что алкоксильные группы легче захватываются промежуточной частицей реакции из соединений, склонных к легкому разрыву С—О—С-связи. Поэтому логичным показалось в качестве терминатора реакции сопряженного хлорирования попробовать ацетали и орто-эфиры. В случае успеха удалось бы алкоксильные радикалы спиртов вовлекать в реакцию сопряженного присоединения через эти легкодоступные соединения. Однако выяснилось, что активность ацетальной С—О—С-связи этих соединений не достаточна для того, чтобы реализовать задуманную реакцию с препаративными выходами. При этом образуется смесь хлоридов и продуктов сопряженного присоединения.

Полученные галогенгидрины и их ацетаты при нагревании с едким натром и алкоголятами превращаются в оксиды МДГП [3] и МТГП [4] с высокими выходами.



### Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-80-1 с катарометром, на колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 15% апнезона Л и 15% ПЭГА на хроматоне NAW. Температура разделения 100—180°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ГМДС.

**Синтез 4-алкокси(ацетилокси)-3-бром-4-метилтетрагидропиранов.** В колбу помещают 0,05 моля НБСИ, 175 мл ROH и 0,1 моля МДГП. Перемешивают до получения гомогенной среды и выдерживают 48 ч в темноте. Удаляют избыток ROH, остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Отгоняют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 4-алкокси(ацетилокси)-3-бром-4-метилтетрагидропираны. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приводятся в табл. 1, а данные ПМР—в табл. 3.

**Синтез 4-алкокси(ацетилокси)-4-бромметилтетрагидропиранов.** В аналогичных условиях из 0,025 моля дибромантина, 175 мл ROH и 0,1 моля МТГП получают 4-алкокси(ацетилокси)-4-бромметилтетрагидропираны. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2, а данные ПМР—в табл. 4.

## 4-Алкокси(ацетилокси)-3-бром-4-метилтетрагидропираны

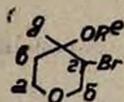
R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	С, %		Н, %		Br, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	57	94—95/13	1,4940	1,4102	40,35	40,19	6,28	6,22	37,75	38,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55	98—100/12	1,4960	1,3690	42,95	43,04	6,58	6,72	36,05	35,87
CH <sub>3</sub> CO	61	112—114/13	1,4905	1,3781	40,23	40,50	5,34	5,48	33,91	33,75

Таблица 2

## 4-Алкокси(ацетилокси)-4-бромметилтетрагидропираны

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	С, %		Н, %		Br, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	61	109—111/13	1,4980	1,4180	40,34	40,19	6,42	6,22	37,96	38,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	109—111/10	1,4900	1,3498	43,28	43,04	6,88	6,72	35,56	35,87
CH <sub>3</sub> CO	54	113—115/12	1,4910	1,3826	40,34	40,50	5,27	5,48	33,88	33,75

Таблица 3



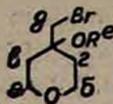
H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>r</sub>	H <sub>d</sub>	H <sub>e</sub>	H <sub>ж</sub>
3,6 м (2H)	3,6 м (2H)	1,78 м (2H)	3,89 м (1H)	1,25 с (3H)	3,18 с (3H)	
3,32 τ (2H, J=7,4 Гц)	3,72 м (2H)	1,88 м (2H)	3,95 м (1H)	1,28 с (3H)	3,42 κ (2H, J=7,4 Гц)	1,1 τ (3H, J=6,7 Гц)
3,75 м (2H)	3,75 м (2H)	1,85 м (2H)	4,22 м (1H)	1,61 с (3H)	1,98 с (3H)	

\* H<sub>ж</sub> — протоны CH<sub>3</sub>, в R, где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

3-Бром-4-метилтетрагидропиран-4-ол. В колбу помещают 8,9 г (0,05 моля) НБСИ, 50 мл воды и при перемешивании добавляют по каплям 9,8 г (0,1 моля) МДГП так, чтобы температура не поднималась выше 35°. Перемешивают 40 мин, затем экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. Отгоняют эфир и перегонкой выделяют 5,4 г (55%) 3-бром-4-метилтетрагидропиран-4-ола с т. кип. 115—116°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5145,  $d_4^{20}$  1,5234. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1115—1235 (СОС). 3200—3400 (ОН). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,32 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1,88 м (2H, CH<sub>2</sub>),

3,82 м (5H, 2CH<sub>2</sub>O и CHBr). Найдено %: С 37,13; Н 5,78; Br 40,85.  
C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 36,92; Н 5,64; Br 41,02.

Таблица 4



H <sub>a</sub> + H <sub>b</sub>	H <sub>b</sub> + H <sub>r</sub>	H <sub>d</sub>	H <sub>e</sub>	H <sub>ж</sub> *
3,48 м (4H)	1,65 м (4H)	3,38 с (2H)	3,17 с (3H)	
3,62 м (4H)	1,64 м (4H)	3,4 с (2H)	3,38 к (2H, J=7,4 Гц)	1,13 τ (3H, J=7,4 Гц)
3,65 м (4H)	1,71 м (4H)	3,88 с (2H)	2,01 с (3H)	

\* H<sub>ж</sub> — протоны CH<sub>3</sub> в R, где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

**4-Бромметилтетрагидропиран-4-ол.** В аналогичных условиях из 8,9 г (0,05 моля) НБСИ, 50 мл воды и 9,8 г (0,1 моля) МТГП получают 5,1 г (52%) 4-бромметилтетрагидропиран-4-ола с т. кип. 120—122°/14 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5151, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,5205, ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 1115—1235 (COC), 3200—3400 (ОН). Спектр ПМР, δ, м. д.: 1,56 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 3,32 с (1H, ОН), 3,39 с (2H, CH<sub>2</sub>Br), 3,71 м (4H, 2CH<sub>2</sub>O). Найдено %: С 37,18; Н 5,82; Br 40,74. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 36,92; Н 5,64; Br 41,02.

**3-Бром-4-метил-4-(1'-бром-3'-хлор-2'-пропокси)тетрагидропиран.** К смеси 37 г (0,4 моля) эпихлоргидрина глицерина, 9,8 г (0,1 моля) МДГП и 50 мл ССl<sub>4</sub> прибавляют по каплям 16 г (0,1 моля) брома в 20 мл ССl<sub>4</sub> в течение 15 мин при температуре —25÷—30°. Затем удаляют растворитель и перегонкой выделяют 21,7 г (62%) 3-бром-4-метил-4-(1'-бром-3'-хлор-2'-пропокси)тетрагидропирана с т. кип. 155—156°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5395, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,6809. Спектр ПМР, δ, м. д.: 1,39 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1,87 м (2H, CH<sub>2</sub>), 3,51 м (4H, 2CH<sub>2</sub>O), 3,95 м (5H, CH<sub>2</sub>Br, CH<sub>2</sub>Cl, CHBr). Найдено %: С 30,65, Н 4,08. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 30,81, Н 4,27.

**4-Бромметил-4-(1'-бром-3'-хлор-2'-пропокси)тетрагидропиран.** В аналогичных условиях из 18,5 г (0,2 моля) эпихлоргидрина глицерина, 4,9 г (0,05 моля) МТГП в 25 мл ССl<sub>4</sub> и 8 г (0,05 моля) брома в 10 мл ССl<sub>4</sub> получают 10 г (57%) 4-бромметил-4-(1'-бром-3'-хлор-2'-пропокси)-тетрагидропирана с т. кип. 155—157°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5448, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,6910. Спектр ПМР, δ, м. д.: 1,73 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 3,65 м (10H, 2CH<sub>2</sub>Br, CH<sub>2</sub>Cl, 2CH<sub>2</sub>O). Найдено %: С 30,63, Н 4,11. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 30,81, Н 4,27.

**4-(4'-Хлорбутокси)-4-метил-3-хлортетрагидропиран.** Пропускают 3,6 г (0,05 моля) хлора через смесь 4,9 г (0,05 моля) МДГП и 150 мл ТГФ при —70°. После того, как заканчивают пропускать хлор, поднимают температуру смеси до комнатной. Далее реакционную смесь выливают на лед, экстрагируют эфиром, сушат хлористым кальцием. Удаляют

эфир, избыток ТГФ и разгонкой в вакууме выделяют 7,9 г (66%) 4-(4'-хлорбутоксн)-4-метил-3-хлортetraгидропирана с т. кип. 115—117°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4885,  $d_4^{20}$  1,1679. Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,25 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 1,72 м (6Н, 3CH<sub>2</sub>), 3,77 м (9Н, 3CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl). Найдено %: С 49,38; Н 7,26; Cl 29,22. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 49,79; Н 7,46; Cl 29,46.

4-(4'-Хлорбутоксн)-4-хлорметилтетрагидропиран. В аналогичных условиях из 3,6 г (0,05 моля) хлора, 4,9 г (0,05 моля) МТГП и 150 мл ТГФ получают 9,6 г (80%) 4-(4'-хлорбутоксн)-4-хлорметилтетрагидропирана с т. кип. 121—123°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4890,  $d_4^{20}$  1,1713. Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,68 м (8Н, 4CH<sub>2</sub>), 3,58 м (10Н, 3CH<sub>2</sub>O и 2 CH<sub>2</sub>Cl). Найдено %: С 49,45; Н 7,23; Cl 29,02. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 49,79; Н 7,46; Cl 29,46.

4-Ацетилоксн-4-метил-3-хлортetraгидропиран. Пропускают 3,9 г (0,055 моля) хлора через смесь 4,9 г (0,05 моля) МДГП и 20,4 г (0,2 моля) уксусного ангидрида при 5—10°. Затем удаляют избыток уксусного ангидрида и разгонкой в вакууме выделяют 6,2 г (64%) 4-ацетилоксн-4-метил-3-хлортetraгидропирана с т. кип. 106—107°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4860,  $d_4^{20}$  1,1824. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1115—1235 (СОС), 1740 (С=О). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,56 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 1,98 с (3Н, СОСН<sub>3</sub>), 2,05 м (2Н, CH<sub>2</sub>), 3,88 м (5Н, 2CH<sub>2</sub>O, CHCl). Найдено %: С 49,59; Н 6,63; Cl 18,19. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>3</sub>. Вычислено %: С 49,87; Н 6,75; Cl 18,44.

4-Ацетилоксн-1-хлорметилтетрагидропиран. В аналогичных условиях из 3,9 г (0,055 моля) хлора, 4,9 г (0,05 моля) МТГП и 20,4 г (0,2 моля) уксусного ангидрида получают 6,4 г (66%) 4-ацетилоксн-4-хлорметилтетрагидропирана с т. кип. 109—110°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4890,  $d_4^{20}$  1,1832. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1115—1235 (СОС), 1735 (С=О). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,88 м (4Н, CH<sub>2</sub>), 1,98 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 3,76 м (6Н, 2CH<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>Cl). Найдено %: С 49,65; Н 6,58; Cl 18,03. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>3</sub>. Вычислено %: С 49,87; Н 6,75; Cl 18,44.

4-Метил-3,4-эпокситetraгидропиран. а. К 4,1 г (0,06 моля) этилата натрия в 50 мл сухого эфира добавляют по каплям 6 г (0,03 моля) 4-ацетилоксн-4-метил-3-хлортetraгидропирана. Перемешивают смесь 8 ч при 20°. Эфирный слой отделяют, промывают водой, сушат сульфатом магния. Отгоняют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 1,7 г (50%) 4-метил-3,4-эпокситetraгидропирана с т. кип. 45—46°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4500,  $d_4^{20}$  1,0530. Полученное соединение по ГЖХ идентично известному образцу [3].

б. В аналогичных условиях из 4,1 г (0,06 моля) этилата натрия в 50 мл сухого эфира и 7,1 г (0,03 моля) 4-ацетилоксн-3-бром-4-метилтетрагидропирана получают 2 г (59%) 4-метил-3,4-эпокситetraгидропирана [3].

в. К 4,4 г (0,11 моля) едкого натра в 40 мл сухого эфира добавляют по каплям 7 г (0,036 моля) 3-бром-4-метилтетрагидропиран-4-ола. Перемешивают смесь 3 ч при 30°. Затем удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 3,4 г (83%) 4-метил-3,4-эпокситetraгидропирана [3].

4-Оксаэтилентetraгидропиран. а. К 5,5 г (0,08 моля) этилата натрия в 60 мл сухого эфира добавляют по каплям 8 г (0,04 моля) 4-ацетилоксн-4-хлорметилтетрагидропирана. Перемешивают смесь 8 ч при

20°. Эфирный слой отделяют, промывают водой, сушат сульфатом магния. Отгоняют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 2,6 г (57%) 4-оксаэтилетetraгидропирана с т. кип. 49—50°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4526,  $d_4^{20}$  1,0607. Полученное соединение по ГЖХ идентично известному образцу [4].

б. В аналогичных условиях из 5,5 г (0,08 моля) этилата натрия в 60 мл сухого эфира и 8 г (0,04 моля) 4-ацетилокси-4-бромметилтетрагидропирана получают 2,8 г (62%) 4-оксаэтилетetraгидропирана [4].

в. К 4 г (0,1 моля) едкого натра в 40 мл сухого эфира добавляют по каплям 6,4 г (0,033 моля) 4-бромметилтетрагидропиран-4-ола. Смесь перемешивают 3 ч при 30°. Затем удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 3,4 г (91%) 4-оксаэтилетetraгидропирана [4].

#### 4-ՄԵԹԻԼ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈ-2H-ՊԻՐԱՆԻ ԵՎ 4-ՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱԿԻՊՐԱՆԻ ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Ե Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՉԻԿՈՎ

Ցույց է տրված, որ 4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2H-պիրանը (ՄԴՀՊ) և 4-մեթիլենտետրահիդրոպիրանը (ՄՏՀՊ) զուգորդված հալոգենացմամբ հեշտությամբ դիֆունկցիոնալացվում են: Իրրև ռեակցիան սկսող ռեագենտներ N-բրոմսուկցինիմիդի և դիբրոմանտինի օգտագործման դեպքում ռեակցիայի ավարտողներ կարող են հանդիսանալ ջուրը, սպիրտները և թթուները, իսկ բրոմի և քլորի կիրառման դեպքում՝ S<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-ը, քացախաթթվի անհիդրիդը և էպիքլորհիդրինը: Ստացված հալոգենհիդրիններից և նրանց ացետատներից հեշտությամբ ստացվում են ՄԴՀՊ-ի և ՄՏՀՊ-ի օքսիդները:

#### CONJUGATED HALOGENATION OF 4-METHYL-5,6-DIHYDRO-2H-PYRAN AND 4-METHYLENETETRAHYDROPYRAN

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

It has been demonstrated that 4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyran (MDHP) and 4-methylenetetrahydropyran (MTHP) may be readily difunctionalized by conjugated halogenation.

Water, alcohols and acids may become the reaction end-products when N-bromosuccinimide and dibromantine have been used as starting reagents, whereas THF, acetic acid anhydride and epichlorohydrin appear as such, when bromine and chlorine have been used. MDHP and MTHP oxides have been readily obtained from these halohydrins and their acetates.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Богуславская Л. С. — Усп. хим., 1972, т. 41, вып. 9, с. 1591—1609.
2. Смир В. А. — ЖВХО, 1977, т. 22, № 3, с. 300—314.
3. Казарян П. И., Хизанцян Н. М., Геворкян А. А., — ХГС, 1984, № 2, с. 267—268.
4. Olsen S., Bredoch R. — Chem. Ber., 1958, B. 91, № 8, p. 1589—1593.