

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13:547.313:547.212.113

ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИХЛОРКАРБЕНА К  
ДИХЛОРБУТЕНАМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Л. А. ХАЧАТРЯН, Р. А. КАЗАРЯН, Г. С. ГРИГОРЯН,  
Н. Г. МАРТИРОСЯН и А. Ц. МАЛХАСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит». Ереван

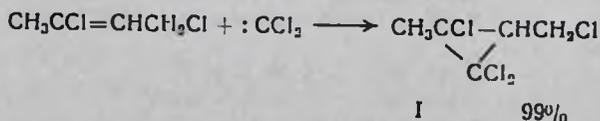
Поступило 25 III 1987

Изучено циклоприсоединение дихлоркарбена к 1,3-дихлор-2-(1,3-ДХБ-2), 1,4-дихлор-2-(1,4-ДХБ-2) и 3,4-дихлор-1-бутенам (3,4-ДХБ-1) в условиях межфазного катализа. Установлено, что в отличие от 1,3-ДХБ-2, когда реакция протекает селективно, в остальных случаях наблюдается также дегидрохлорирование дихлорбутенов с последующим циклоприсоединением дихлоркарбена к образовавшимся 1,3-диенам.

Табл. 1, библиографические ссылки 6.

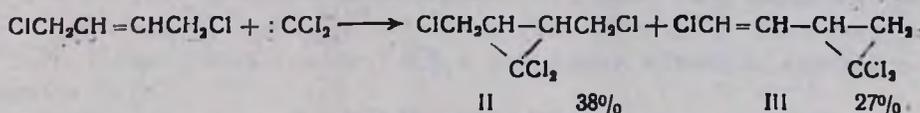
Производные циклопропана находят широкое применение в качестве полупродуктов в органическом синтезе и при получении биологически активных препаратов [1]. Из дихлорбутенов в качестве олефина в реакции циклоприсоединения был исследован лишь цис-1,4-ДХБ-2, причем показано, что в условиях межфазного катализа (МФК) (под действием 50% водного раствора NaOH в присутствии триэтилацетиламмонийбромидом) выход целевого продукта не превышает 45% [2].

Исследование циклоприсоединения дихлоркарбена к 1,3-ДХБ-2, 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1 в условиях МФК нами проведено в системах жидкость—жидкость и твердое вещество—жидкость. В качестве модельного соединения выбран 1,3-ДХБ-2. Результаты взаимодействия последнего с дихлоркарбеном, генерированным из хлороформа при 25° в присутствии диметилбензил (C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>—алкил) аммонийхлорида — катамина АБ, полиэфира дибензо-18-краун-6—ДБ18К6, полиэтиленгликоля с молекулярным весом 3000—ПЭГ-3000 и кубовых остатков производства полиэтиленгликоля—КОПГ, приведены в таблице. Установлено, что циклоприсоединение дихлоркарбена к 1,3-ДХБ-2 происходит гладко, при этом практически отсутствуют побочные продукты реакции. В оптимальных условиях эксперимента (система твердое вещество—жидкость), 0,05% катамина АБ, 4 ч, 5-кратные мольные избытки едкого натра и хлороформа по дихлорбутену) выход целевого продукта—1-(хлорметил)-2,2,3-трихлор-3-метилциклопропана достигает 99%.



Интересно отметить, что, в отличие от литературных данных [3], в системе твердое вещество-жидкость каталитическая активность четвертичной аммониевой соли—катамина АБ больше, чем ДБ18К6 или ПЭГ-3000.

Исследование реакции циклоприсоединения 1,4-ДХБ-2 в условиях, оптимальных для 1,3-ДХБ-2, показало, что наряду с образованием целевого продукта—1,3-ди(хлорметил (2,2-дихлорциклопропана (38%) — наблюдается побочное дегидрохлорирование дихлорбутена в 1-хлор-1,3-бутадиен, к которому присоединяется дихлоркарбен с выходом 27% [4, 5].



Как и следовало ожидать, из-за легкости дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в 2-хлор-1,3-бутадиен в этом случае побочные продукты циклоприсоединения становятся доминирующими, а целевой продукт—1-(1,2-дихлорэтил)-2,2-дихлорциклопропан образуется с выходом лишь 3%.

Таблица

Циклоприсоединение дихлоркарбена к 1,3-ДХБ-2 в условиях МФК при 25°

Катализатор	Количество катализатора по 1,3-ДХБ-2, %	Время реакции, ч	Концентрация NaOH, вес. %	Соотношение 1,3-ДХБ-2 и NaOH, вес. %	Соотношение 1,3-ДХБ-2 и NaOH, моль	Выход продукта реакции, %
—	—	4	50	1:2	1:2	4
Катамин АБ	0,025	4	50	1:2	1:2	27
•	0,05	4	50	1:2	1:2	39
•	0,1	4	50	1:2	1:2	41
•	0,05	2	50	1:2	1:2	31
•	0,05	8	50	1:2	1:2	40
•	0,05	4	50	1:3	1:3	54
•	0,05	4	50	1:5	1:5	90
—	—	4	100	1:2	1:2	19
Катамин АБ	0,05	4	100	1:2	1:2	58
•	0,05	4	100	1:3	1:3	67
•	0,05	4	100	1:5	1:5	99
ДБ18К6	0,2	4	100	1:5	1:5	71
ДБ18К6	2	4	100	1:5	1:5	82
ПЭГ-3000	0,2	4	100	1:5	1:5	67
ПЭГ-3000	2	4	100	1:5	1:5	79
КОПГ	0,2	4	100	1:5	1:5	69
КОПГ	2	4	100	1:5	1:5	80

Согласно литературным данным, циклоприсоединение дихлоркарбена (генерированного действием метилата натрия на этиловый эфир



1,9 м (1H, CH циклопропил. кольца), 5,6—6,2 м (2H, ClCH = CH). Масс-спектр: M<sup>+</sup> 109, M<sup>+</sup> 61. Идентифицирован по ГЖХ с заведомым образцом, синтезирован по [4].

1-(1',2'-Дихлорэтил)-2,2-дихлорциклопропан (IV), т. кип. 72—73°/10 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5000; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,4382. Найдено, %: C 28,82; H 2,91; Cl 68,19. Вычислено, %: C 28,85; H 2,88; Cl 68,27. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,0 д (2H, CH<sub>2</sub> циклопроп. кольцо), 2,1 м (1H, CH циклопроп. кольцо), 3,7 д (2H, ClCH<sub>2</sub>), 4,1 м (1H, ClCH). Масс-спектр: M<sup>+</sup> 206, 208, 210; M<sup>+</sup> 49, M<sup>+</sup> 97.

1,2,2-Трихлор-1-винилциклопропан (V), т. кип. 48—49°/10 мм (64—65°/25 мм [6]). ПМР спектр, δ, м. д.: 2,0 д (2H, CH<sub>2</sub> спиновая система, АВ, J<sub>АВ</sub> = 10 Гц), 5,4—6,0 м (3H, CH=CH<sub>2</sub>). Масс-спектр: M<sup>+</sup> 27. Идентифицирован по ГЖХ с заведомым образцом, синтезированным по [6].

1-(2',2'-Дихлорциклопропил)-1,2,2-трихлорциклопропан (VI), т. кип. 94—95°/5 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5215; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,5594. Найдено, %: C 28,49; H 2,20; Cl 69,29. Вычислено, %: C 28,29; H 1,97; Cl 69,74. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,5 д (2H, CH<sub>2</sub> 3 полож. циклопропил. кольца), 2,9 д (2H, CH<sub>2</sub> 3 полож. циклопропил. кольца, спин. система АВ, J = 10 Гц), 4,3 т (1H, CH). Масс-спектр: M<sup>+</sup> 36.

### ԳԻՔԼՈՐԿԱՐԲԵՆԻ ՑԻԿԼՈՄԻԱՑՈՒՄԸ ԴԻՔԼՈՐՈՒՏՆԵՆԻՆ ՄԻՋՅԱԶԱՑԻՆ ԿԱՑԱԼԻՋԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Ռ. Հ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ,  
Ն. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ և Ա. Ս. ՄԱԼԽԱՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է դիքլորկարբենի ցիկլոմիացումը 1,3-դիքլոր-2-; 1,4-դիքլոր-2- և 3,4-դիքլոր-1-բուտենների միջֆազային կատալիզի պայմաններում:

Հաստատված է, որ դիքլորկարբենը ընտրողականորեն է միանում միայն 1,3-դիքլոր-2-բուտենին:

### THE CUCLOADDITION REACTION OF DICHLOROCARBENE TO DICHLOROBUTENES UNDER CONDITIONS OF INTERFACE CATALYSIS

L. A. KHACHATRIAN, R. H. GHAZARIAN, G. S. GRIGORIAN,  
N. G. MARTIROSSIAN and A. Ts. MALKHASSIAN

The cycloaddition reaction of dichlorocarbene to 1,3-dichloro-2-butene (1,3-DCB), 1,4-dichloro-2-butene (1,4-DCB) and 3,4-dichloro-1-butene (3,4-DCB) has been studied under conditions of interface catalysis.

It has been shown that by contrast to 1,3-DCB-2 when the reaction proceeds selectively, in other cases dehydrochlorination of dichlorobutenes followed by cycloaddition of the formed 1,3-dienes to dichlorocarbene has been also observed.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зефирова Н. С., Казимирчик П. В., Лукин К. А. — Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М., Наука, 1985, с. 3.
2. Boswell R., F., Bass R. C. — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2419.
3. Вебер В., Гокель Г. — Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 26.
4. Дьяконов И. А., Корнилова Т. А. — ЖОрХ, 1969, т. 5, № 1, с. 178.
5. Хачатрян Л. А., Мирзоян Г. В., Казарян Р. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Н. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 305.
6. Дьяконов И. А., Корнилова Т. А., Низовкина Т. В. — ЖОрХ, 1967, т. 3, № 2, с. 272.

Армянский химический журнал, т. 42, № 12, стр. 766—773 (1989 г.)

УДК 547.816+547.822.7

## СИНТЕЗ И ПРОТИВОСУДОРОЖНАЯ АКТИВНОСТЬ 3-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНО/3,4-с/ПИРИДИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН, С. Н. СИРАКАНЯН, А. С. НОРАВЯН и Р. Г. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 14 II 1989

Изучена реакция метилирования 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов. Взаимодействием их хлорпроизводных с различными аминами синтезированы соответствующие 3-аминопроизводные. Изучена противосудорожная активность синтезированных соединений. Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Для производных аминопиридинов характерно проявление широкого спектра биологического действия [1]. С точки зрения биологической активности большой интерес представляют также и конденсированные пиридины—производные изохинолинов, нафтиридинов и т. д.

Целью настоящей работы является синтез 3-аминопроизводных пирано/3,4-с/пиридинов и изучение реакции метилирования соответствующих 3-оксопроизводных.

Ранее нами было описано получение производных 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов. Изучение их ИК спектров показало, что в кристаллическом виде они существуют в энергетически более выгодной лактамной таутомерной форме [2].

Вследствие того, что 3-оксопирано/3,4-с/пиридины I и II, подобно 2-оксопиридинам, в щелочной среде дают амбидентные анионы [3, 4], их метилирование может протекать как по циклическому атому азота, так и по экзоциклическому атому кислорода молекулы. В качестве метилирующих средств были использованы йодистый метил и диметилсульфат, являющиеся соответственно мягкими и жесткими метилирующими агентами.