

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.313+647.317.4+547. 431.4

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

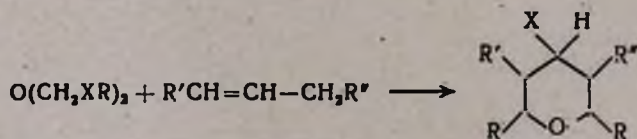
IV. СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ НА ОСНОВЕ *бис*-БРОММЕТИЛОВОГО И *бис*- α -ХЛОРЕТИЛОВОГО ЭФИРОВ И ОЛЕФИНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН и А. А. МАНУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

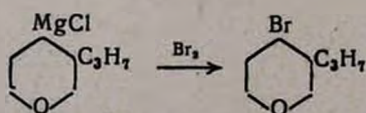
Поступило 23 VI 1971

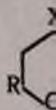
Недавно нами было показано, что при взаимодействии *бис*-хлорметилового эфира с олефинами в присутствии хлористого цинка образуются производные тетрагидропирана [1] с алкильными заместителями в β -, γ - и β' -положениях. Интересно было выяснить возможность синтеза α -замещенных производных тетрагидропиранов на основе этой реакции. Таким образом, вопрос сводился к вовлечению других α -галогенированных *бис*-эфиров в реакцию циклообразования при их взаимодействии с моноолефинами. В качестве объектов исследования были выбраны *бис*-(α -хлорэтиловый), *бис*-бромметилловый и *бис*-хлорметилтиоэфиры. Эти соединения были введены в реакцию с различными моноолефинами в присутствии хлористого цинка в качестве катализатора. Было показано, что при этом *бис*-(α -хлорэтиловый) и *бис*-бромметилловый эфиры легко вступают в реакцию пиранообразования согласно схеме:



X = Cl, Br; R = H, CH₃; R' и R'' = CH₂CH₂CH₂; R' = C₂H₅, C₃H₇; R'' = H.

Один из полученных продуктов—3-пропил-4-бромтетрагидропиран, синтезировали независимым путем—взаимодействием 3-пропилтетрагидропиранил-4-магнийхлорида с бромом. Полученные двумя методами соединения оказались идентичными как по константам, так и по данным газожидкостной хроматографии.





X	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	n _D ²⁰
Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	21,0	86—88/5	1,4550
Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	20,5	59—61/3	1,4670
Br	H	H	C ₂ H ₅	38,0	69/2	1,4890
Br	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	33,2	68—69/2	1,5200

Таблица



d_4^{20}	А н а л и з, %					
	С		Н		Cl (Br)	
	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
0,9862	62,77	62,99	10,20	9,97	18,35	18,62
1,0494	61,26	61,18	9,18	9,76	19,95	20,11
1,1289	46,43	46,37	7,02	7,24	(38,95)	(38,69)
1,3403	—	—	—	—	(38,83)	(38,96)

Таким образом показано, что реакция циклообразования взаимодействием α -галогенированных бис-эфиров с олефинами является общей и может использоваться для синтеза различных производных тетрагидропирана.

Изучалось также взаимодействие олефинов с бис-хлорметилтиоэфиром в присутствии хлористого цинка. Однако выяснилось, что даже после многочасового кипячения смеси компоненты возвращаются обратно без изменения.

Экспериментальная часть

В смесь 1,5 г свежеплавленного хлористого цинка, 0,1 моль бис- α -галогенэфира и 30 мл сухого серного эфира при температуре кипения эфира в течение 6 часов вводили 0,1 моля олефина. Реакционную смесь оставляли на ночь, промывали водой, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт обрабатывали раствором поташа, промывали водой и высушивали сульфатом натрия. После удаления растворителя разгонкой выделяли производные тетрагидропирана, константы которых приведены в таблице.

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).