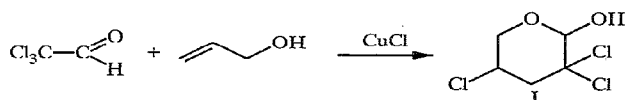


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-3,3,5-ТРИХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНА

При взаимодействии хлораля с аллиловым спиртом в присутствии CuCl образуется не ожидаемый продукт присоединения — 2,2,4-трихлор-5-гидроксипентаналь, а 2-гидрокси-3,3,5-трихлортетрагидропиран (I) в виде двух пар диастереомеров. Строение гетероцикла I подтверждено спектрами ЯМР, а также встречным синтезом: присоединением хлораля к аллилацетату с последующим гидролизом образующегося соединения и внутримолекулярной циклизацией аллилполуацетата хлораля в присутствии CuCl .



Спектр ЯМР вещества показывает отсутствие кольчато-цепной таутомерии.

В стеклянную ампулу помещают 10 мл (0,1 моль) CCl_3CHO , 6,3 мл (0,1 моль) $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, 30 мл ацетонитрила, 1 г (0,01 моль) CuCl . Ампулу выдерживают при 130°C в течение 10 ч. После охлаждения ампулу вскрывают, растворитель упаривают, остаток растворяют в эфире. Отфильтровывают выпадающий осадок, фильтрат упаривают и перегоняют в вакууме. Получают 6,52 г (32%) желтой вязкой жидкости, $T_{\text{кип}} 120^\circ\text{C}$ (0,12 мм рт. ст.).

Найдено, %: С 29,05; Н 3,62. $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 29,23; Н 3,44. Спектр ЯМР ^1H : 4,10; 4,15 (2H, м, CH_2O); 3,52; 3,91 (1H, м, CHCl); 3,13; 3,18 (2H, м, CH_2); 4,71; 5,15 (2H, д, CHOHO); 4,85 м. д. (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{13}C : 62,56; 70,68 (CH_2O); 50,05; 50,30 (CHCl); 46,73; 52,05 (CH_2); 94,91; 98,45 (CHOHO); 87,19; 88,29 м. д. (CCl_2).

К. И. Кобраков, А. В. Иванов, В. К. Королев, А. Б. Терентьев

Московская государственная текстильная академия им. А. Н. Косыгина, Москва 117918

Поступило в редакцию 02.12.97

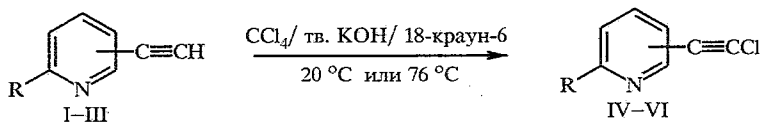
Институт элементоорганических соединений им. Н. А. Несмеянова РАН, Москва 117813

ХЛОРИРОВАНИЕ ПИРИДИЛАЦЕТИЛЕНОВ
В МЕЖФАЗНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД/КОН/18-КРАУН-6

Хлорированные терминальные алифатические и ароматические ацетилены обычно получали хлорированием соответствующих ацетиленов в системах $n\text{-BuLi}/N\text{-хлорсукцинимид}/\text{ТГФ}$ [1, 2] или $n\text{-BuLi}/\text{Cl}_2$ [3], а также в присутствии гипохлоридов [4, 5]. Описан межфазно-каталитический метод получения фенилхлорацетилена из фенилацетилена в системе $\text{CCl}_4/50\%$

NaOH/триэтилбензиламмонийхлорид [6]. Единственный известный метод получения 3-хлорэтинилпиридина основан на взаимодействии 3-этинилпиридина с COCl_2 в водном KOH [7].

Нами разработан новый метод получения хлорэтинилпиридинов IV—VI из соответствующих этинилпиридинов в системе CCl_4 /тв. KOH /18-краун-6. Продукты хлорирования выделены с выходами 40...52%. Хлорирующим агентом в данных реакциях является CCl_4 , легко дающий ион Cl^+ в присутствии карбаниона, генерируемого под действием основания [8].



I, IV R = H, 2-этинил; II, V R = H, 3-этинил; III, VI R = Me, 3-этинил

Все полученные продукты очень неустойчивы и легко осмоляются при повышенной температуре или при контакте с воздухом.

2-Хлорэтинилпиридин (IV). К раствору 0,103 г (1 ммоль) 2-этинилпиридина [9] и 0,013 г (0,05 ммоль) 18-крауна-6 в 1 мл четыреххлористого углерода добавляют 0,168 г (3 ммоль) порошкообразного KOH , перемешивают 3 ч при комнатной температуре, контролируя ход реакции методом ГЖХ, фильтруют через Al_2O_3 . Из фильтрата отгоняют растворитель при пониженном давлении, остаток хроматографируют на силикагеле (элюент бензол—этилацетат, 1 : 1). Выход 0,055 г (40%). Спектр ПМР (CDCl_3/TMS): 7,25 (1H, м, 5-H); 7,38 (1H, м, 3-H); 7,61 (1H, м, 4-H); 8,54 м. д. (1H, м, 6-H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 137 (100, M^+), 110 (23), 102 (62), 84 (25), 75 (31), 50 (24), 37 (13).

3-Хлорэтинилпиридин (V). Получают из 3-этинилпиридина [9] аналогично соединению IV. Продолжительность реакции 3 ч. Спектр ПМР (CDCl_3/TMS): 7,18 (1H, м, 5-H); 7,27 (1H, м, 4-H); 7,68 (1H, м, 6-H); 8,49 м. д. (1H, м, 2-H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 137 (100, M^+), 110 (19), 102 (60), 84 (27), 75 (31), 50 (26), 37 (13). Выход 49%.

2-Метил-5-хлорэтинилпиридин (VI). К раствору 2,34 г (20 ммоль) 2-метил-5-этинилпиридина, 0,26 г (1 ммоль) 18-краун-6, 9,67 мл (0,1 моль) четыреххлористого углерода в 10 мл толуола добавляют 8,96 г (0,16 моль) порошкообразного KOH , перемешивают 2 ч при 76 °С, контролируя ход реакции с помощью ГЖХ, фильтруют через Al_2O_3 . Из фильтрата отгоняют растворитель при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. Получают 1,59 г (52%) продукта VI, $T_{\text{пл}}$ 65...66 °С. Спектр ПМР (CDCl_3/TMS): 2,56 (3H, с, CH_3); 7,07 (1H, м, 3-H); 7,58 (1H, м, 4-H); 8,51 м. д. (1H, м, 6-H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 151 (100, M^+), 116 (11), 89 (51), 84 (14), 63 (10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Werboom W., Westmijze H., De Notten L. J., Vermeer P., Bos H. J. T. // Synthesis. — 1979. — N 4. — P. 296.
2. Zweifel G., Lewis W., On H. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101, N 17. — P. 5101.
3. Kloster-Jensen E. // Tetrahedron. — 1966. — Vol. 22, N 3. — P. 965.
4. Normant H., Cuvigny T. // Bull. soc. chim. Fr. — 1957. — N 11—12. — P. 1447.
5. Zregler G. R., Welch C. A., Orzech C. E., Kikkawa S., Miller S. I. // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — Vol. 85, N 11. — P. 1648.
6. Makosza M., Fedorynski M. // Roczn. Chem. — 1975. — Vol. 49. — P. 1779.
7. Синяков А. Н., Шварцберг Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1979. — Т. 10. — С. 2306.
8. Makosza M., Kwast A., Kwast E., Jonczyk A. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50, N 20. — P. 3722.
9. Абеле Э. Абеле Р., Рубина К., Гаухман А., Лукевиц Э. // ХГС. — 1998. — № 1. — С. 46.

Э. Абеле, Р. Абеле, К. Рубина, Э. Лукевиц

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006
e-mail: kira@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 25.11.97