

К. И. Кобраков, В. К. Королев, А. В. Иванов^а

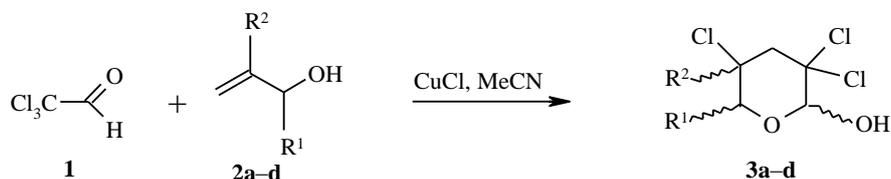
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРАЛЯ С АЛЛИЛОВЫМИ СПИРТАМИ. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ГИДРОКСИ-3,3,5-ТРИХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

Нагревание хлорала с замещенными аллиловыми спиртами в ацетонитриле в присутствии однохлористой меди приводит к образованию замещенных 3,3,5-трихлортетрагидропиранов в виде смеси диастереомеров.

Ключевые слова: аллиловые спирты, 2-гидрокси-3,3,5-трихлортетрагидропираны, хлораль.

Мы уже сообщали [1] об образовании 2-гидрокси-3,3,5-трихлортетрагидропирана при взаимодействии хлорала с аллиловым спиртом в присутствии однохлористой меди. Строение полученного соединения было подтверждено методами спектроскопии ЯМР [2].

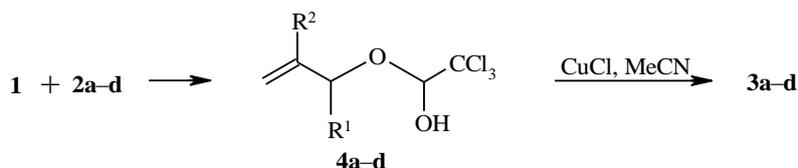
Мы установили, что нагревание хлорала **1** с замещенными аллиловыми спиртами **2a–d** в ацетонитриле в присутствии однохлористой меди приводит к веществам аналогичного строения – замещенным 2-гидрокси-3,3,5-трихлортетрагидропиранам **3a–d**:



2, 3 a $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$, **b** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, **c** $\text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{H}$, **d** $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Cl}$

Положение заместителей в образующемся цикле определяется строением исходного спирта. Состав и строение полученных соединений подтверждены методами спектроскопии ЯМР и данными элементного анализа.

Те же соединения с близкими выходами образуются при введении в реакцию в присутствии однохлористой меди полуацеталей **4a–d** – специально синтезированных продуктов присоединения аллиловых спиртов **2a–d** к карбонильной группе хлорала **1**:



4 a $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$, **b** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, **c** $\text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{H}$, **d** $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Cl}$

Тетрагидропираны **3a–d** выделяют из реакции в виде смесей диастереомеров. В спектрах ЯМР ^1H можно выделить ряд характерных групп сигналов протонов пиранового кольца: синглет в области 4.74–5.07 м. д., относящийся к протону полуацетальной группы $\text{C}_{(2)}$, синглет протона гидроксильной группы в области 5.54 м. д., сигналы протонов метиленовой группы в области 2.96–3.95 м. д., сигнал протона у атома $\text{C}_{(6)}$, связанного с кислородом, в области 3.98–4.43 м. д. и сигналы протона при атоме углерода, связанном с хлором (за исключением соединений **3b** и **3d**, у которых при $\text{C}_{(5)}$ отсутствует водород) в области 3.02–3.46 м. д. В спектрах соединений **3a–c** наблюдаются также сигналы алкильных заместителей при $\text{C}_{(5)}$ и $\text{C}_{(6)}$ в области, характерной для алкильных групп (1.01–1.68 м. д.). Химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР ^1H соединений **3a–d** приведены в таблице.

Спектры ЯМР ^1H соединений **3a–d**

| Соединение | Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. | | | | | |
|------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|
| | ОН | ОСНОН | CH_2 | R^2 | CHR^1 | R^1 |
| 3a | 5.43 | 4.74; 4.86; 5.07 | 2.96; 3.04; 3.10 | 3.98; 4.03; 4.08 | 3.98; 4.03; 4.06; 4.09 | 1.38 |
| 3b | 5.45 | 4.74; 4.86; 5.07 | 2.87; 2.92; 2.98 | 2.07; 2.10 | 3.98; 4.03; 4.06; 4.09 | 1.38 |
| 3c | 5.46 | 4.64; 4.83; 4.98 | 2.43; 2.51; 2.54 | 4.03; 4.08 | 4.37; 4.41; 4.43 | 1.69 (2H); 1.01 (3H) |
| 3d | 5.44 | 5.01 | 3.12; 3.45 | – | 4.42; 4.05 | |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker WP-200 (200 МГц) в CDCl_3 . Анализ ГЖХ проводили на приборе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий (30 $\text{cm}^3/\text{мин}$), стеклянные колонки 3500 \times 3 мм с 5% ХЕ-60 на INERTON-SUPER (0.20–0.25 мм), температура термостата 200 $^\circ\text{C}$.

Полуацетали хлораля 4a–d (общая методика). К 0.1 моль свежеперегнанного хлораля **1** добавляют 0.1 моль соответствующего алилового спирта. Реакционная смесь разогревается до 80–90 $^\circ\text{C}$. После охлаждения до комнатной температуры смесь выдерживают 2 ч и перегоняют.

Бут-3-ен-2-овый эфир полуацетала хлораля (4a). Выход 73%. Т. кип. 110–111 $^\circ\text{C}$, n_{D}^{20} 1.4912. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.65 (2H, д. д, CH_2); 6.18 (1H, м, $\text{CH}=\text{C}$); 5.02 (1H, с, CHO); 3.38 (1H, м, CHO); 1.60 (1H, м, CH); 0.91 (3H, д, CH_3); 4.85 (1H, уш. с, OH).

3-Метил-бут-3-ен-2-овый эфир полуацетала хлораля (4b). Выход 69%. Т. кип. 115–116 $^\circ\text{C}$, n_{D}^{20} 1.4892. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.83, 5.11 (2H, д. д, CH_2); 6.24 (1H, м, $\text{CH}=\text{C}$); 4.96 (1H, с, CHO); 3.38 (1H, д. т, CHO); 1.15 (3H, д, CH_3); 1.82 (3H, с, CH_3); 4.85 (1H, уш. с, OH).

Пент-1-ен-3-овый эфир полуацетала хлораля (4c). Выход 76%. Т. кип. 116–117 $^\circ\text{C}$, n_{D}^{20} 1.4919. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.83, 5.11 (2H, д. д, CH_2); 6.24 (1H, м, $\text{CH}=\text{C}$); 4.96 (1H, с, CHO); 3.38 (1H, д. т, CHO); 1.60 (2H, м, CH_2); 0.91 (3H, т, CH_3); 4.85 (1H, уш. с, OH).

2-Хлораллиловый эфир полуацетала хлораля (4d). Выход 70%. Т. кип. 123–125 $^\circ\text{C}$, n_{D}^{20} 1.4924. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.50, 5.24 (2H, д, CH_2); 3.92 (2H, с, CHO); 5.04 (1H, с, CHO); 4.85 (1H, уш. с, OH).

Замещенные 2-гидрокси-3,3,5-трихлортetraгидропираны (3a–d). (Общая методика). А. В стеклянную ампулу помещают 0.01 моль хлораля, 0.01 моль аллилового спирта, 10 мл ацетонитрила и 0.001 моль однохлористой меди. Ампулу запаивают и нагревают в течение 12 ч при 130 °С. После охлаждения ампулу вскрывают, реакционную смесь упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 30 мл эфира и фильтруют. Фильтрат упаривают, остаток перегоняют в вакууме.

Б. В стеклянную ампулу помещают 0.01 моль соответствующего полуацеталя, 0.001 моль CuCl и 10 мл ацетонитрила. Ампулу запаивают и нагревают при 130 °С в течение 12 ч. После охлаждения обрабатывают так же, как в способе А.

2-Гидрокси-3,3,5-трихлор-6-метилтетрагидропиран (3a). Выход: А – 34%, Б – 35%. Т. кип. 120 °С (0.15 мм рт. ст.). Найдено, %: С 32.50; Н 4.17. $C_6H_9Cl_3O_2$. Вычислено, %: С 32.83; Н 4.13.

2-Гидрокси-3,3,5-трихлор-5,6-диметилтетрагидропиран (3b). Выход: А – 32%, Б – 32%. Т. кип. 124 °С (0.12 мм рт. ст.). Найдено, %: С 35.97; Н 4.72. $C_7H_{11}Cl_3O_2$. Вычислено, %: С 36.01; Н 4.75.

2-Гидрокси-3,3,5-трихлор-6-этилтетрагидропиран (3c). Выход: А – 36%, Б – 37%. Т. кип. 126 °С (0.11 мм рт. ст.). Найдено, %: С 36.04; Н 4.96. $C_7H_{11}Cl_3O_2$. Вычислено, %: С 36.01; Н 4.75.

2-Гидрокси-3,3,5,5-тетрахлортetraгидропиран (3d). Выход: А – 32%, Б – 30%. Т. кип. 128 °С (0.12 мм рт. ст.). Т. пл. 48–49 °С (эфир–гексан). Найдено, %: С 25.12; Н 2.50. $C_5H_6Cl_4O_2$. Вычислено, %: С 25.22; Н 2.52.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. И. Кобраков, А. В. Иванов, В. К. Королев, А. Б. Терентьев, *ХГС*, 130 (1998).
2. Т. Т. Васильева, А. В. Иванов, К. И. Кобраков, К. Лайхиа, Э. Колехмайнен, В. К. Королев, Н. А. Кузьмина, А. Б. Терентьев, *Изв. АН Сер. хим.*, 187 (1999).

Московский государственный текстильный
университет им. А. Н. Косыгина,
Москва 117918, Россия

Поступило в редакцию 14.12.99

^aИнститут физиологически активных
веществ РАН, Москва 141400, Россия
e-mail: tom@org.chem.msu.su