

УДК 542.955.5 + 547.724 + 547.723

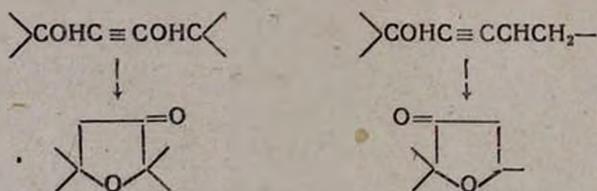
С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян и В. Н. Жамагорцян

Синтез и превращения некоторых 3-циантетрагидрофуран-3-олов

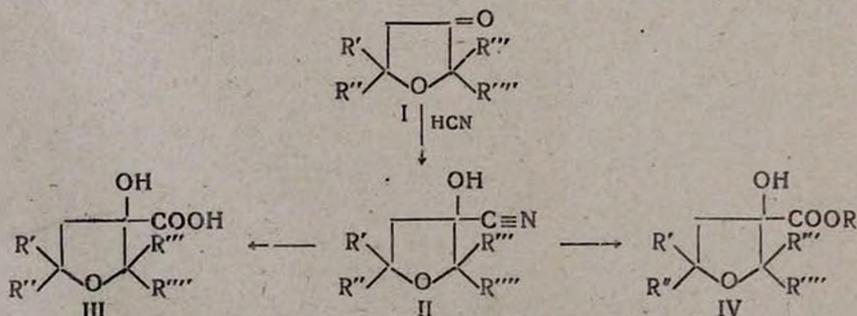
С целью изыскания новых возможностей использования ацетилена для синтеза труднодоступных соединений гетероциклического ряда нами изучались разнообразные превращения тетрагидропиран-4-онов [1]. Было показано, что конденсацией синильной кислоты с тетрагидропиран-4-онами и последующим гидролизом полученных оксинитрилов с хорошими выходами получают тетрагидропиранкарбоновые кислоты [2].

В настоящей работе приводятся результаты, полученные при осуществлении синтеза тетрагидрофуранкарбоновых кислот, их нитрилов и эфиров.

Для получения этих соединений конденсировали синильную кислоту с тетрагидрофуранонами. Последние получены гидратацией соответствующих гликолей и винилацетиленовых спиртов [3]:



Оказалось, что фуранидоны (I) легко конденсируются с синильной кислотой, образуя соответствующие оксинитрилы (II):



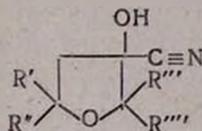
При нагревании с дымящей соляной кислотой на кипящей водяной бане в течение 4—5 часов оксинитрилы (II) подвергаются гидролизу и образуют оксикарбоновые кислоты тетрагидрофуранового ряда (III). При насыщении спиртового раствора соответствующего нитрила (II) хлористым водородом проведен алкоголиз оксинитрилов (II).

При этом получают эфиры соответствующих оксикарбоновых кислот (IV).

Экспериментальная часть

Получение оксинитрилов (II). В закрытой системе при интенсивном перемешивании к смеси 25 мл воды, 9,5 г (0,19 моля) цианистого натрия и 25 г (0,17 моля) 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она через капельную воронку в течение 6 часов прибавлено 60 г 30%-ного раствора серной кислоты. Температура реакции поддерживалась в пределах 16—20°. Реакция закончилась в течение 15—16 часов. Образовавшийся маслянистый слой отделен, к нему прибавлен эфирный экстракт водного слоя. Эфирный раствор высушен сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Остальные оксинитрилы получены аналогично. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



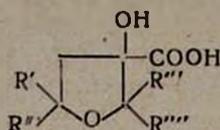
R'	R''	R'''	R''''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N в %	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	CH ₃	CH ₃	62,3	92—93/9	C ₇ H ₁₁ O ₂ N	1,4470	1,0772	34,98	35,31	9,97	9,92
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	60,7	92/2*	C ₈ H ₁₃ O ₂ N	1,4530	1,0542	39,75	39,93	9,08	9,03
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	67,5	т. пл. 85° (из бензола)				—	—	8,74	8,28 [4]
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	53,3	115—116/2	C ₉ H ₁₅ O ₂ N	1,4530	0,9892	53,83	53,78	7,28	7,10
C ₂ H ₅	57,3	117—118/1	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ N	1,4595	0,9770	63,01	63,02	6,26	6,22			
тетраметилен	H	H	H	53,4	140—141/2	C ₁₃ H ₂₃ O ₂ N	1,4790	1,1212	42,24	42,35	8,10	8,38

* Т. пл. 81—82° (из бензола).

Получение оксикарбоновых кислот (III). Смесь 5 г оксинитрила и 15 мл дымящей соляной кислоты нагревалась при 80—85° на водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения реакционной массы продукт разбавлен 15 мл воды, экстрагирован, эфирный экстракт промывает насыщенным раствором поваренной соли и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Полученные оксикарбоновые кислоты, константы которых приведены в таблице 2, представляют собой густые жидкости.

Получение эфиров оксикарбоновых кислот (IV). Через раствор 3 г нитрила 2,2,5,5-тетраметил-3-окситетрагидрофуран-3-карбоновой

Таблица 2

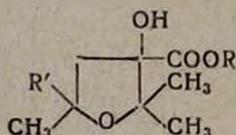


R'	R''	R'''	R''''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	С в %		Н в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	70,52	*	C ₈ H ₁₆ O ₄	57,02	57,44	8,68	8,51 [4]
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	65,83	129—130/3	C ₈ H ₁₄ O ₄	55,02	55,17	8,07	8,04
C ₂ H ₅	69,41	130—132/1	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	64,43	63,97	9,67	9,83			

* Т. пл. 152—153° (из изооктана).

кислоты в 10 мл сухого этилового спирта при охлаждении (~ -10°) в течение 3 часов пропущен ток сухого хлористого водорода. Смесь экстрагирована эфиром, разбавлена 10 мл воды, водный остаток нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты соединены, промыты водой, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Полученные эфиры бесцветные жидкости; при стоянии некоторые закристаллизовались. Константы полученных эфиров приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		С в %		Н в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	57,15	79—80/5*	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	1,4640	1,0862	51,33	51,00	59,68	59,40	9,42	8,91 [4]
CH ₃	H	50,08	100—101/5	C ₉ H ₁₆ O ₄	1,4630	1,0982	47,16	46,38	56,96	57,44	8,20	8,51
C ₂ H ₅	CH ₃	39,36	84—85/5**	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	1,4620	1,0592	56,07	55,62	60,92	61,11	9,32	9,25
C ₂ H ₅	H	55,54	97—98/3	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	1,4600	1,0732	51,56	51,00	60,04	59,40	8,68	8,91

* Т. пл. 56—57° (из хлороформа).

** Т. пл. 43—44° (из спирта).

3-Циан-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ол и продукты его гидролиза и алкоголиза в метиловом спирте известны. Константы полученных нами соединений совпали с приведенными в литературе [4].

Выводы

Тетрагидрофураноны конденсируются с синильной кислотой, образуя соответствующие оксинитрилы тетрагидрофуранового ряда (II). Гидролизом и алкоголизом некоторых оксинитрилов получены соответственно 3-окситетрагидрофуран-3-карбоновые кислоты (III) и их сложные эфиры (IV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 IV 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Գ. Գրիգորյան և Վ. Ն. Ժամադուրձյան

ՄԻ ՔԱՆԻ 3-ՑԻԱՆՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՑՈՒՐԱՆ-3-ՈՒՆԵՐԻ
ՍԻՆԵՏՐԵ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յուլյց է արված, որ ֆուրանիդոնները (I) կոնդենսվում են ցիանհիդրածնական թթվի հետ, առաջացնելով օքսինիտրիլներ (II): Վերջիններս եռացող ջրալին բաղնիքի վրա ծխացող աղաթթվի հետ տաքացվելիս ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով տետրահիդրոֆուրանալին շարքի օքսիկարբոնաթթուներ (III): Այս թթուների էսթերները (IV) ստացվել են համապատասխան ցիանֆուրանոլները ալկոհոլիզի ենթարկելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960); И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1951); С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 436 (1964); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, там же 17, 682 (1964).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 399 (1963).
3. J. Dupont, Ann. Chlm. (8), 30, 485 (1913); И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, ЖОХ 27, 2951 (1957); С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 45 (1962).
4. Richet, Ann. Chlm. (12), 3, 317 (1948); И. К. Коробицына, К. К. Повницкий, ЖОХ 30, 4008 (1960).