

СТЕРЕОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ
 2-МЕТИЛ-2-ЭТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. С. НОРВЯН, Л. О. АВЕТЯН и С. А. ВАРТАНЯН

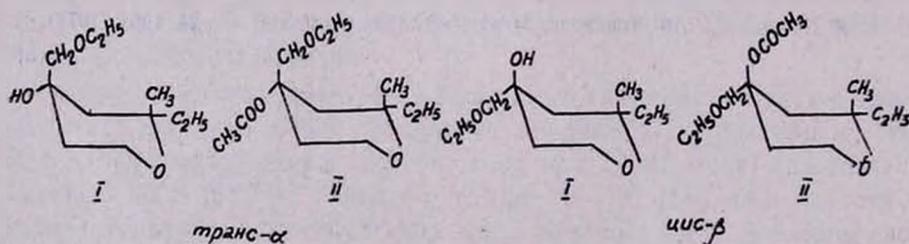
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1973

Изучена стереохимия 2-метил-2-этил-4-этоксиметил-, 2-метил-2-этил-4-этоксиметил-4-ацетоксн-, 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропиранов.

Библ. ссылок 2.

Ранее нами были синтезированы 2-метил-2-этил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ол, 2-метил-2-этил-4-формил- и 2-метил-2-этил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропиран, которые могут существовать в виде двух изомеров [1,2]. В данной работе эти изомеры нами разделены и изучена их стереохимия. По данным ГЖХ, ТСХ ($R_{f1,2} = 0,87$; $R_{f1,2} = 0,5$, Al_2O_3 II степени активности), элементного и спектрального анализов выяснилось, что получены изомерные α - и β -спирты; предполагается, что они являются теоретически возможными эписмерами по C_1 . Ацетилирование α -спирта требует 2-часового нагревания с ацетилхлоридом, β -спирта—3-часового. Отсюда можно предположить, что у α -спирта гидроксильная группа экваториальна и он является *транс*-изомером по отношению к этильной и этоксиметильной группам, а β —*цис*-изомером с аксиальным гидроксилом.

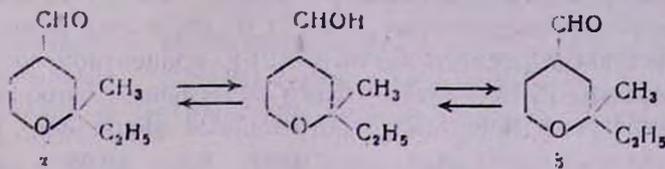


Те же α - и β -ацетаты были получены и действием ацетилхлорида на алкогольаты магния.

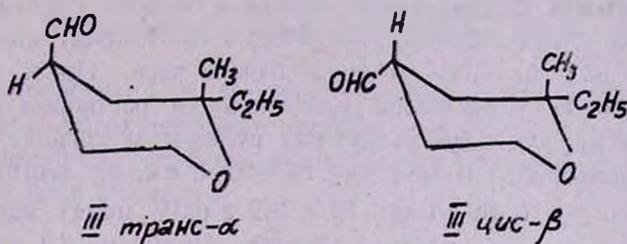
При нагревании с 15% спиртовым раствором гидроокиси калия при 70—80° α -ацетат в течение 20 мин. полностью гидролизуется в α -спирт, а β -ацетат в течение 90 мин.— в β -спирт.

Из *транс*- и *цис*- I (α и β) получены соответствующие альдегиды, являющиеся, по всей вероятности, *цис*- и *транс*-изомерами по отношению к этильным и формильным группам, находящимся у C₂ и C₄, причем из *транс*-I α получена смесь α - и β -альдегидов.

При нагревании III α в метанольном растворе 1% едкого кали в среде азота в течение 2 час. наблюдается переход с образованием смеси α - и β -альдегидов (40:60) по схеме



По-видимому, из альдегидов β -альдегид более устойчив, следовательно, он является *цис*-экваториальным изомером, α -альдегид же — *транс*-изомером.



Экспериментальная часть

2-Метил-2-этил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-олы (α, β). а) Из 12 г металлического магния, 0,2 г HgCl₂, 94,5 г (1 моля) этилхлорметилового эфира и 56,3 г (0,4 моля) 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она по [1] получено 32,5 г (40,2%) смеси спиртов (I α, β) в соотношении 52:48 (по данным ГЖХ). Часть этой смеси разделена с помощью ТСХ. R_{f1 α} = 0,80, R_{f1 β} = 0,55 (из смеси ацетон—эфир, 2:1, Al₂O₃, II степени активности). α -2-Метил-2-этил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ол, т. кип. 93—95°/5 мм, n_D²⁰ 1,4480, d₄²⁰ 0,9849, MR_D 54,87, выч. 55,61. Найдено %: С 65,56; Н 10,70. С₁₁H₂₂O₂. Вычислено %: С 65,34; Н 10,89. β -2-Метил-2-этил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ол, т. кип. 112—114°/1 мм, n_D²⁰ 1,4570, d₄²⁰ 1,0037. MR_D 54,20. Найдено %: С 65,50; Н 11,10.

б) Смесь 2,2 г (0,01 моля) II α [2] и 7 мл 15% спиртового раствора едкого кали нагревалась 20 мин. при 78—80°. После отгонки спирта остаток нейтрализован 18% соляной кислотой, экстрагирован эфиром и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 0,9 г (45,0%) I α , т. кип. 93—94°/5 мм, n_D²⁰ 1,4460, d₄²⁰ 0,9842. В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения гидроксильной группы в области 3200—3600 см⁻¹.

в) Из 2,5 г (0,01 моля) IIβ и 7 мл 15% спиртового раствора едкого кали в вышеописанных условиях нагреванием в течение 90 мин. получено 1,5 г (75%) Iβ с т. кип. 112—114°/1 мм, n_D^{20} 1,4570; $R_{f, I\beta} = 0,55$.

2-Метил-2-этил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропираны (IIα, β). а) Из 3 г (0,125 г-ат) металлического магния, 0,2 г HgCl₂, 24 г (0,25 моля) этилхлорметилового эфира, 14,2 г (0,1 моля) 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она и 9,9 г (0,125 моля) ацетилхлорида получено 19 г (74,5%) смеси ацетатов [2] в процентном соотношении 47:53 (по данным ГЖХ). Часть смеси разделена с помощью ТСХ: $R_{f, \alpha II} = 0,81$; $R_{f, \beta II} = 0,64$ (из смеси петролейный эфир:эфир, 2:1). IIα, т. кип. 94—95°/6 мм, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 1,0390, M_{rD} 62,95, выч. 64,99. Найдено %: С 63,80; Н 9,60. C₁₃H₂₄O₄. Вычислено %: С 63,93; Н 9,83. IIβ, т. кип. 112—113°/3 мм; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 1,0168. M_{rD} 65,82. Найдено %: С 64,15; Н 9,63. В ИК спектрах найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы в области 1740 см⁻¹.

б) Смесь 4 г (0,02 моля) Iα и 3,2 г (0,04 моля) ацетилхлорида нагревалась на кипящей водяной бане 2 часа. После завершения реакции смесь нейтрализована разбавленным раствором поташа, экстрагирована эфиром и высушена над сульфатом магния. Перегонкой получено 2,9 г (59,2%) IIα с т. кип. 94—95°/5 мм, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 1,0390.

г) Смесь 4 г (0,02 моля) Iβ и 3,2 г (0,04 моля) ацетилхлорида нагревалась в тех же условиях 3 часа. Получено 3,1 г (64,8%) IIβ, т. кип. 117—119°/2 мм, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 1,0165.

2-Метил-2-этилтетрагидропиран-4-альдегиды (IIIα, β) получены из соответствующих спиртов (Iα, β) по [1].

а) Из 10,1 г (0,05 моля) Iα, 30 мл 85% муравьиной кислоты и 30 мл 0,25 н серной кислоты получена смесь альдегидов IIIα, β. Часть этой смеси разделена с помощью ТСХ. $R_{f, \alpha III} = 0,89$, $R_{f, \beta III} = 0,70$ (из смеси ацетон—гексан, 1:3). IIIα, т. кип. 71—73°/3 мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 0,9864, M_{rD} 42,62, выч. 43,21. Найдено %: С 69,40; Н 10,56. C₉H₁₆O₂. Вычислено %: С 69,20; Н 10,25. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 79—80° (из спирта). Найдено %: N 16,39. C₁₃H₂₀N₄O₅. Вычислено %: N 16,66. IIIβ, т. кип. 117—120°/2 мм, n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,0140. Найдено %: С 69,49; Н 10,31. В ИК спектре найдены полосы поглощения в областях $\nu_{C=O}$ 1720 и ν_{CNO} 2720 см⁻¹. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 130—131°. Найдено %: N 16,60.

б) Из Iβ с теми же количествами реагентов в тех же условиях получается лишь один β-2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-альдегид, т. кип. 120—122°/3 мм, n_D^{20} 1,4610.

г) Смесь 4,7 г (0,03 моля) IIIα и 25 мл 1% метанольного раствора едкого кали нагревалась в токе азота 2 часа при 40°. После отгонки метанола остаток экстрагирован эфиром и высушен над сульфатом магния.

Перегонкой получено 3,6 г (76,6%) смеси III α и β в процентном соотношении 40:60.

4-ՏԻՂԱԿԱԿԱՎԱԾ 2-ՄԵԹԻԼ-2-ԷԹԻԼՏԵՏՐԱԶԻԿՐՈՊԻՐԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԻԱ

Ա. Մ. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-հիդրօքսի-4-էթօքսիմեթիլտետրահիդրօպիրանների, 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-էթօքսիմեթիլ-4-ացետօքսիտետրահիդրօպիրանների և 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրօպիրանների ստե-րեոքիմիան:

THE STEREOCHEMISTRY OF SOME 4-SUBSTITUTED
2-METHYL-2-ETHYLTETRAHYDROPYRANE DERIVATIVES

A. S. NORAVIAN, L. H. AVETIAN and S. H. VARTANIAN

The stereochemistry of previously synthesized 2-methyl-2-ethyl-4-ethoxymethyl-4-hydroxytetrahydropyrans 2-methyl-2-ethyl-4-ethoxymethyl-4-acetyltetrahydropyrans and 2-methyl-2-ethyl-4-formyltetrahydropyrans has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Норабян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамагорцян, А. П. Мкртчян. Арм. хим. ж., 24, 503 (1971).
2. С. А. Вартамян, А. С. Норабян, Л. О. Аветян, А. П. Мкртчян, Арм. хим. ж., 25, 431 (1972).