

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.81

СИНТЕЗ ДИГИДРОПИРАНОВ НА ОСНОВЕ  
 МЕТАЛЛИЛКАРБИНОЛА

А. А. ГЕВОРКЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

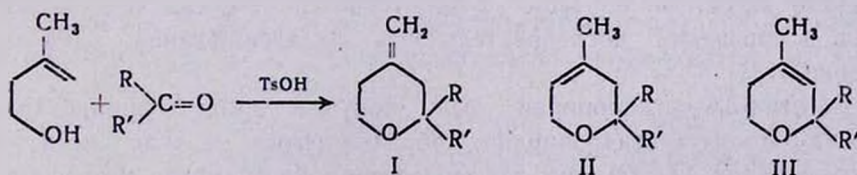
Поступило 20 IV 1976

Взаимодействие металилкарбинола с альдегидами и кетонами в присутствии *п*-толуолсульфокислоты приводит к смеси 4-метилентетрагидропирана, 5,6- и 3,6-дигидропиранов. С целью определения соотношения этих изомеров в смеси изучено хроматографическое поведение модельных метилдигидропиранов и 4-метилентетрагидропирана.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

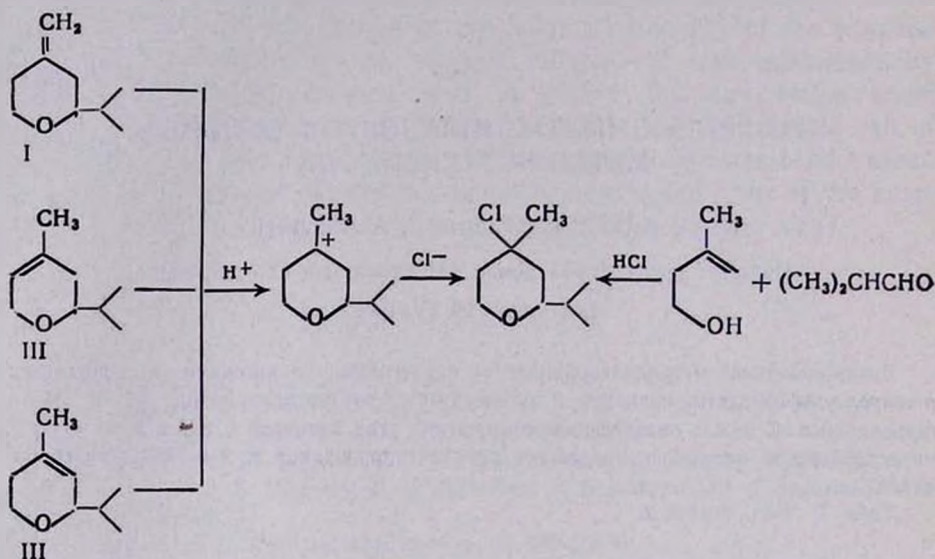
Металилкарбинол благодаря доступности [1] и уникальности строения может служить исходным сырьем для самых разнообразных синтезов. Однако многие его реакции до сих пор остаются неизученными. В этом аспекте определенный интерес представляет его реакция с альдегидами в присутствии кислых агентов, приводящая к образованию тетрагидропиранов [2].

В настоящем сообщении нами показано, что металилкарбинол при нагревании с альдегидами в присутствии *п*-толуолсульфокислоты дает производные дигидропирана. Аналогично, но более вяло, он взаимодействует с кетонами. Выходы целевых продуктов достигают 85% (табл.). ГЖХ продуктов реакции показывает, что они состоят из смеси трех соединений, предположительно, 2-замещенных 4-метил-3,6(и 5,6)-дигидропиранов и 2-замещенного 4-метилентетрагидропирана.



Для доказательства того, что полученные соединения, действительно, отличаются друг от друга только положением двойной связи и имеют одинаковый углеродный скелет, смесь продуктов, полученная на основе *изо*-масляного альдегида, была гидрохлорирована. При

—80° произошло гладкое присоединение хлористого водорода с образованием 2-изопропил-4-метил-4-хлортетрагидропирана, идентичного по данным ГЖХ и константам с образцом, полученным хлоралкилированием металилкарбинола и *изо*-масляного альдегида под действием хлористого водорода [2].



Для отнесения хроматографических пиков и, следовательно, определения доли каждого из изомеров в продуктах реакции нами были синтезированы 2-метил-5,6- и 3,6-дигидропираны, 4-метилдигидро- и 4-метилентетрагидропиран, являющиеся моделями полученных соединений, и определены относительные времена их удерживания. Было показано, что на аналитической 2 м набивной колонке (5% апиезона М или Л на хроматоне), применяемой при хроматографировании продуктов циклоалкилирования металилкарбинола, 4-метилентетрагидропиран выходит раньше 4-метил-5,6-дигидропирана. Это означало, что в хроматограммах продуктов циклоалкилирования металилкарбинола наименее полярные пики соответствуют 4-метилентетрагидропиранам. Вопрос отнесения двух других пиков к 2-алкил-4-метил-3,6- и 2-алкил-4-метил-5,6-дигидропиранам мы решили, синтезировав заведомо известные образцы 2-метил-3,6- и 2-метил-5,6-дигидропиранов и определив последовательность их элюирования на данной колонке.

2-Метил-3,6-дигидропиран был получен дегидробромированием 2-метил-3-бромтетрагидропирана, образующегося в виде смеси *цис-транс*-изомеров (17:83) при взаимодействии бромистого метилмагния с *транс*-2,3-дибромтетрагидропираном [3].

Дегидрохлорированием 2-метил-4-хлортетрагидропирана Колонж и сотр. [4] получили продукт, которому без доказательства приписали строение 2-метил-3,6-дигидропирана. Хеншке, получивший тот же

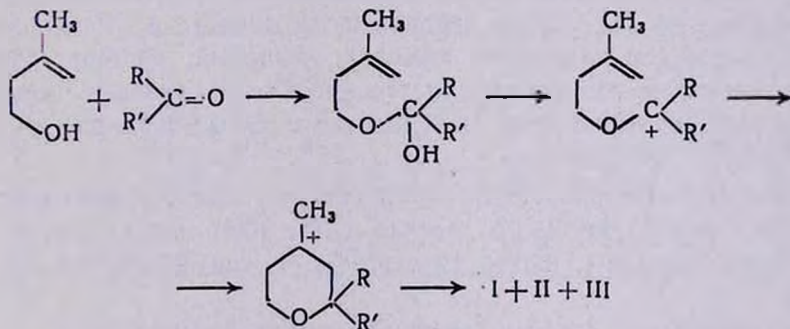
продукт дегидратацией 2-метилтетрагидропиранола-4 [5], полагал, что он является либо 2-метил-3,6-дигидропираном, либо 2-метил-5,6-дигидропираном.

Нами показано, что 2-метил-4-хлортетрагидропиран, являющийся смесью *цис-транс*-изомеров с преобладанием (83%) менее полярного *транс*-изомера, при дегидрохлорировании, действительно, образует продукт, описанный Колонжем и Хеншке. Однако выяснилось, что этот продукт по ГЖХ представляет собой смесь двух соединений (87:13), основным компонентом которой является 2-метил-5,6-дигидропиран, т. е. «дигидропиран» Колонжа и Хеншке, в действительности, является смесью 2-метил-3,6- и 2-метил-5,6-дигидропиранов, из которых наиболее полярным на колонке с 5% апнезона на хроматоне будет последний.

Основываясь на вышеизложенном, мы в хроматограммах продуктов циклоалкилирования металлilкарбинола первые пики отнесли к метилентетрагидропиранам, вторые—к 3,6-дигидропиранам, а третьи—к 5,6-дигидропиранам.

Изомерный состав и константы некоторых синтезированных производных дигидропирана приведены в таблице.

Образование смеси изомеров при циклоалкилировании металлilкарбинола альдегидами и кетонами, по-видимому, объясняется промежуточным образованием тетрагидропиранильного карбкатиона, способного стабилизироваться по трем возможным направлениям.



Однако не исключена возможность образования промежуточного тетрагидропиранильного карбкатиона и из соответствующего тетрагидропиранола. В пользу этого свидетельствовало наличие значительных количеств (до 40%) тетрагидропиранолов в тех опытах, где выделение воды не доходило до конца.

Действительно, специальными опытами, поставленными с 4-метил-2-*изо*-пропил- и 2,4-диметил-2-бутилтетрагидропиранолом-4, показано, что последние в условиях опыта легко дегидратируются с образованием тех же смесей продуктов, которые получают из металлilкарбинола и *изо*-масляного альдегида или метилбутилкетона, соответственно.

## Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность, а также соотношение полученных дигидропиранов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-8 с катарометром. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 2 м, наполненных 5% апиезона Л, М и 5% трицианэтоксипропана на хроматоне. Температура разделения 80, 130 и 150°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

*Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлилкарбинолом.* В двухтубусной колбе, снабженной аппаратом Дина-Старка, нагревали в среде бензола смесь альдегида (или кетона), металлилкарбинола и каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты до прекращения выделения воды. После отгонки растворителя разгонкой выделяли продукт реакции.

*4-Метил-2-изопропил-4-хлортетрагидропиран.* Через 3,5 г (0,025 моля) смеси 4-метил-2-изопропил-3,6(и 5,6)-дигидропиранов и 4-метил-2-изопропилтетрагидропирана в 10 мл хлористого метилена при  $-80^{\circ}$  пропускали так сухого хлористого водорода до насыщения. Затем хлористый метилен отгоняли, остаток разгоняли в вакууме. Выход 4-метил-2-изопропил-4-хлортетрагидропирана 3,68 г (84%), т. кип.  $83^{\circ}/14\text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4600 [2].

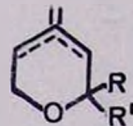
*2,4-Диметил-2-бутилтетрагидропиранол-4,* К реактиву Гриньяра, полученному из 9,94 г (0,07 моля) йодистого метила, при охлаждении ледяной водой прикапывали 8,5 г (0,055 моля) 2-метил-2-бутилтетрагидропиранола-4 [6]. Смесь перемешивали 4 часа и гидролизовали водным раствором хлористого аммония, эфирный раствор сливали, осадок несколько раз промывали эфиром. После удаления эфира остаток разгоняли в вакууме. Получено 4,8 г (47%) продукта с т. кип.  $85-87^{\circ}/3\text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4644.

*4-Метил-2-изопропилтетрагидропиранол-4* получен аналогично из 14,2 г (0,1 моля) йодистого метила и 10 г (0,07 моля) 2-изопропилтетрагидропиранола-4. Выход 12 г (75%), т. кип.  $98-99^{\circ}/12\text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4609.

*Дегидратация 4-метил-2-изопропилтетрагидропиранола-4.* Смесь 7 г (0,04 моля) 4-метил-2-изопропилтетрагидропиранола-4, каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты и 30 мл сухого бензола нагревали до прекращения выделения воды в двухтубусной колбе, снабженной аппаратом Дина-Старка. Бензол отгоняли и остаток разгоняли в вакууме. Получено 3,65 г (65%) смеси 4-метил-2-изопропил-3,6(и 5,6)-дигидропиранов и 4-метил-2-изопропилтетрагидропирана, перегнавшейся при  $62-64^{\circ}/16\text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4499, идентичной по ГЖХ с полученной из металлилкарбинола и *изо*-масляного альдегида (табл.).

*Дегидратация 2,4-диметил-2-бутилтетрагидропиранола-4* проводилась аналогично. Из 2,8 г (0,015 моля) 2,4-диметил-2-бутилтетрагидропиранола-4 получено 1,45 г (54%) смеси 2,4-диметил-2-бутил-3,6(и 5,6)-

## 4-Метилентетрагидропираны и 4-метил-3,6(5,6)-дигидропираны тапп



| R                                                 | R'                                   | Процентное соотношение изомеров I : II : III | Т. кип., °C/мм.ст. | Выход, % | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | C, %    |           | H, %    |           |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|----------|------------------------------|------------------------------|---------|-----------|---------|-----------|
|                                                   |                                      |                                              |                    |          |                              |                              | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH <sub>3</sub>                                   | H                                    | —                                            | 122—124/680        | 40       | 0,8977                       | 1,4499                       | 75,12   | 75,00     | 10,71   | 10,71     |
| CH <sub>3</sub>                                   | CH <sub>3</sub>                      | 0,54 : 53,15 : 46,50                         | 132—133/680        | 40       | 0,8658                       | 1,4410                       | 75,26   | 76,19     | 11,11   | 11,11     |
| <i>н</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>           | H                                    | 68,2 : 8,7 : 22,05                           | 66—68/17           | 64       | 0,8851                       | 1,4495                       | 76,28   | 77,14     | 11,35   | 11,43     |
| <i>н</i> зо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>         | H                                    | 1 : 38 : 61                                  | 60—61/17           | 82       | 0,8710                       | 1,4495                       | 76,63   | 77,14     | 11,78   | 11,43     |
| <i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>           | CH <sub>3</sub>                      | 40,43 : 22,38 : 37,19                        | 97—98/21           | 73       | 0,8993                       | 1,4515                       | 78,52   | 78,57     | 11,70   | 11,90     |
| CH=CH                                             | H                                    | —                                            | 54—56/20           | 45       | 0,9189                       | 1,4679                       | 77,25   | 77,42     | 9,98    | 9,67      |
| CH=CH—CH <sub>3</sub>                             | H                                    | —                                            | 72—74/18           | 50       | 0,9196                       | 1,4761                       | 77,56   | 78,28     | 9,90    | 10,14     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | H                                    | 0,5 : 19,5 : 80                              | 98/2               | 50       | 1,0199                       | 1,5402                       | 82,92   | 82,75     | 8,03    | 8,04      |
| <i>мет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>         | CH <sub>3</sub>                      | 70,1 : 3,2 : 26,7                            | 88—89/18           | 21       | 0,9020                       | 1,4680                       | 78,54   | 78,57     | 11,63   | 11,90     |
| C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                    | H                                    | 0,2 : 33 : 67,8                              | 101/6              | 73       | 0,8936                       | 1,4651                       | 78,56   | 79,12     | 11,81   | 12,09     |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>                     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        | 51,6 : 23,8 : 25,6                           | 83—85/23           | 41       | 0,8985                       | 1,4552                       | 77,58   | 77,92     | 12,01   | 11,69     |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                    | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>       | 0,4 : 68,6 : 31                              | 126—127/5          | 83       | 0,8861                       | 1,4615                       | 81,10   | 80,67     | 12,70   | 12,60     |
| CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —O— | 0,7 : 64 : 35,3                              | 100—101/5          | 45       | 1,0160                       | 1,4821                       | 71,35   | 71,74     | 10,34   | 10,87     |
| R + R' = (—CH <sub>2</sub> —) <sub>4</sub>        |                                      | 0,2 : 55 : 44,8                              | 65/4               | 41       | 0,9754                       | 1,4805                       | 78,89   | 78,94     | 10,18   | 10,53     |
| R + R' = (—CH <sub>2</sub> —) <sub>5</sub>        |                                      | 0,8 : 69 : 30,2                              | 79,5/4             | 63       | 0,9781                       | 1,4862                       | 80,12   | 79,52     | 10,48   | 10,84     |
| <i>н</i> зо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>         | H                                    | 38,3 : 3,1 : 58,6                            | 68—70/13           | 84       | 0,8606                       | 1,4485                       | 78,00   | 77,92     | 12,22   | 11,70     |

дигидропиранов и 2-метил-2-бутил-4-метилентетрагидропирана с т. кип. 86—88°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4515, идентичной с продуктом циклоалкилирования метиллилкарбинола метилбутилкетонном (табл.).

Дегидрохлорирование 2-метил-4-хлортетрагидропирана проводили по [4]. Получен продукт (выход 75%, т. кип. 100—103°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4360), описанный Колонжем и сотр. [4]. ГЖХ дегидрохлорината показывает два пика в соотношении 87:13, более полярный из которых соответствует 2-метил-5,6-дигидропирану.

2-Метил-5,6-дигидропиран синтезирован по [3] дегидробромированием транс-2-метил-3-бромтетрагидропирана. В результате получен хроматографически чистый 2-метил-5,6-дигидропиран с выходом 74%, т. кип. 103—105°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4401 [3].

### ԴԻՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՄԵՏԱԼԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ՀԻՄՔԻ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ

Մետալիկարբինոլը, պ-տոլուոլսուլֆոթթթի ներկայությամբ, ալդեհիդների և կետոնների հետ առաջացնում է 3,5-և 5,6-դիհիդրո- և մեթիլենտետրահիդրոպիրանների խառնուրդ: Այդ խառնուրդում քրոմատոգրաֆիկ համապատասխան վերաբերումները կատարելու համար սինթեզվել են մոդելային դիհիդրո- և մեթիլենտետրահիդրոպիրաններ:

Կատարված ուսումնասիրությունները հնարավորություն են տալիս խառնուրդում որոշել նշված իզոմերների քանակական պարունակությունը:

### SYNTHESIS OF DIHYDROPYRANS ON THE BASIS OF METALLYL CARBINOL

A. A. GUEVORKIAN and A. S. ARAKELIAN

The interaction of metallyl carbinol with aldehydes and ketones in the presence of *p*-toluenesulfonic acid leads to the formation of a mixture of dihydro and tetrahydropyrans.

The chromatographical behaviour of model samples of methyldihydro and 4-methyltetrahydropyrans was investigated to determine the proportional quantities of these isomers in the mixture.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Огородников, Г. С. Идилс, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
2. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 28, 509 (1975).
3. G. Bertl, G. Cafelani, M. Ferretti, Z. Monti, Tetrah., 30, 4013 (1974).
4. J. Colonge, P. Boisdé, Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, 524.
5. E. Hanschke, Chem. Ber., 88, 1055 (1955).
6. А. Н. Елизарова, И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, № 2, 223 (1940).