

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЛКАРБИНОЛА
 АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ И НЕКОТОРЫЕ
 ВОПРОСЫ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕПРОТОНИРОВАНИЯ
 4-МЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛЬНЫХ КАРБКАТИОНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и Н. М. ХИЗАНЦЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван.

Поступило 10 V 1977

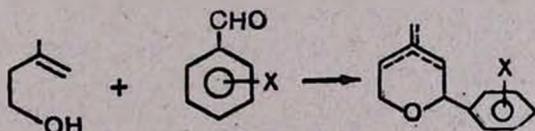
Различные 4-метилтетрагидропиранильные-4 карбкатионы при депротонировании преимущественно образуют 5,6-дигидропираны.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

При циклоалкилировании металлилкарбинола нами замечено, что альдегиды вступают в реакцию значительно легче, чем кетоны. Особенно вяло и с низкими выходами реагируют пространственно затрудненные кетоны—пинаколин, метилизобутилкетон и окись мезитила. Получить же тетра- или дигидропираны из ароматических и некоторых жирноароматических кетонов вовсе не удается.

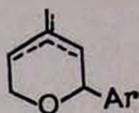
С целью определения области приложения реакции нами проведено также взаимодействие металлилкарбинола с ароматическими альдегидами. При этом предполагалось выяснить региоселективность депротонирования промежуточно образующихся тетрагидропиранильных карбкатионов [1].

Поэтому была проведена реакция с бензальдегидом и его производными, содержащими различные по электронной природе заместители. Оказалось, что, кроме бензальдегида, в реакцию легко вступают также *m*-бромбензальдегид, *p*-толуиловый и анисовый альдегиды, но не *p*-нитро- или *p*-диметиламинобензальдегиды.



По данным ГЖХ (табл. 1) и ИК спектров (отсутствие поглощения винильной группировки), в результате реакции образуются в основном 2-арил-4-метил-3,6- и 5,6-дигидропираны с преобладанием последних.

2-Арил-4-метилтетрагидропираны и 4-метил-3,6-(5,6)дигидропираны типа



R	Процентное соотношение I:II*	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	С, %		Н, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H [1]	20:80	50	98/2	1,0199	1,5402	82,92	82,75	9,90	10,14
o-CH ₃	5:95	31	125—127/5	1,0277	1,5289	82,67	82,97	8,29	8,51
m-Br	0,8:99,2	42	127—128/2	1,3471	1,5710	56,64	56,91	5,18	5,13

* Соотношение 2-арил-4-метил-3,6- и -5,6-дигидропиранов.

Из полученных данных следует, что направление депротонирования тетрагидропиранильных карбокатионов контролируется не электронными факторами, а стерическим влиянием заместителя, находящегося во втором положении цикла.

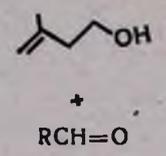
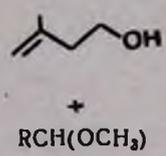
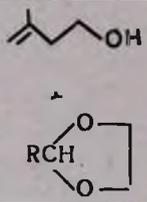
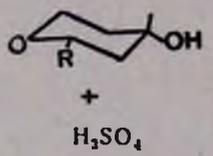
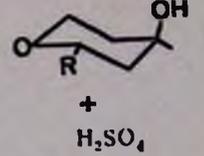
Действительно, с масляным альдегидом получается смесь дигидропиранов с преобладанием 4-метилтетрагидропирана (68%), а с изомасляным альдегидом—5,6-дигидропиран (61%). Кроме того, выяснилось, что один и тот же тетрагидропиранильный карбокатион, генерированный по различным схемам (циклоалкилирование альдегидами, ацетальями или дегидратация соответствующих *цис*- или *транс*-тетрагидропиранолов) (табл. 2), в основном образует 5,6-дигидропиран. Однако примечательно то, что при этом он образует неодинаковое соотношение производных пирана (табл. 2).

Рассмотрение хроматограмм большого ряда дигидропиранов, получающихся циклоалкилированием метилликарбинола, показывает, что выведенное правило о направлении депротонирования соблюдается не всегда. Так, при реакции с ацетоном получается смесь 2,2-диметил-4-метилтетрагидропирана, 2,2,4-триметил-3,6- и 5,6-дигидропиранов в соотношении 0,54:53,15:46,30. Интересно, что никогда не наблюдается региоспецифичность—всегда получается смесь продуктов.

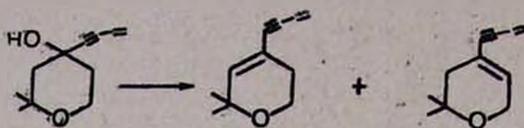
Для подтверждения сделанных наблюдений определенный интерес представляли данные Назарова и сотр. [2] по дегидратации 2,2-диметил-4-винилэтилтетрагидропиранола-4. Авторами сообщено, что при этом образуется только 2,2-диметил-4-винилэтил-3,6-дигидропиран. Однако при помощи ГЖХ нами выяснено, что продукт этой реакции представляет собой смесь двух соединений—2,2-диметил-4-винилэтил-3,6- и 5,6-дигидропиранов в соотношении 53,5:46,5.

Таблица 2

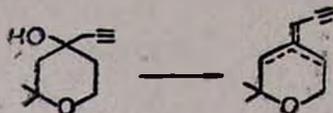
Регioselectивность депротонирования в зависимости от способа генерирования 2-алкил-4-метилтетрагидропиранильного карбкатиона

R	Способ генерирования 2-алкил-4-метилтетрагидропиранильного-4 карбкатиона и соотношение I:II:III*				
					
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	0:38,5:61,5	—	0:39:61	25,6:25,4:49	5,07:31,07:63,86
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	38,3:3,1:58,6	4,2:0,55:95,25	—	4,25:16,03:82,72	—

* Соотношение 2-алкил-4-метилтетрагидропирана, 2-алкил-4-метил-3,6- и 5,6-дигидропиранов.



Аналогичные данные были получены при дегидратации 2,2-диметил-4-пропаргилтетрагидропиранола-4 [3]: получается смесь трех соединений в соотношении 26,5:43:30,5.



Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность синтезированных соединений определялись при помощи ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на колонках (2 и 3 м) с трицианэтоксипропаном (7%) и апиезоном Л или М (5%), нанесенными на хроматол. Отнесение хроматографических пиков сделано в соответствии с данными [1]. ИК спектры сняты на приборах ИК-20 и ИКС-14А.

Дегидратацию 2,2-диметил-4-винилэтинитетрагидропиранола-4 [2] и 2,2-диметил-4-пропаргилтетрагидропиранола-4 [3] проводили как описано в [2, 3].

Дегидратация 2-алкил-4-метилтетрагидропиранолов-4 [4] осуществлена по [1]. Соотношение продуктов, полученных по этой схеме, приведено в табл. 2.

Циклоалкилирование металлкарбинола ароматическими альдегидами. Смесь 0,1 моля металлкарбинола, 0,1 моля ароматического альдегида, 50—70 мл сухого бензола и 0,2—0,4 г *n*-толуолсульфокислоты кипятили в колбе, снабженной водоотделителем, до прекращения выделения воды (6—20 час.). После удаления растворителя перегонкой выделены целевые продукты. Некоторые их константы приведены в табл. 1.

Циклоалкилирование металлкарбинола цеталами. Смесь 0,1 моля ацетала, 0,1 моля металлкарбинола, 20—30 мл бензола и 1—1,5 мл конц. серной кислоты при перемешивании кипятили 10—15 час., подщелачивали водным раствором едкого кали, экстрагировали бензолом, удалили бензол и перегонкой выделили продукт реакции. Таким путем получены смеси дигидропиранов, описанные ранее [1]. Выходы достигают 60%.

ՄԵՏԱԼԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԶԻԿԼԱԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԼԴԵԶԻԿԵՆՐՈՎ
 ԵՎ 4-ՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼԱՑԻՆ ԿԱՐԲԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ
 ԴԵՊՐՈՏՈՆԱՑՄԱՆ ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿԿԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼԻՅԱՆ և Ն. Մ. ԽԻԶԱՆՑՅԱՆ

Մետալիկարբինոլը փոխազդեցութեան մեջ է դրվել արոմատիկ ալդեհիդների հետ: Արդյունքում բարձր ելքերով ստացվել են 2-դիդրոպիրան արոմատիկ օղակ պարունակող դիհիդրոպիրաններ: Ցույց է տրվել, որ 4-մեթիլտետրադիդրոպիրանիլային կարբկատիոնների դեպրոտոնացման ժամանակ գերադասելիորեն առաջանում են 5,6-դիհիդրոպիրաններ:

CYCLOALKYLATION OF METHALLYL CARBINOL WITH AROMATIC ALDEHYDES AND REGIOSELECTIVITY IN DEPROTONIZATION OF 4-METHYLTETRAHYDROPYRANYL CATIONS

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN and N. M. KHIZANTSIAN

Cycloalkylation of methallyl carbinol by aromatic aldehydes leads mainly to the formation of 2-aryl-4-methyl-5,6-dihdropyrans.

It was shown that during deprotonization of 4-methyltetrahydropyranyl cations preferably 5,6-dihdropyrans are produced.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ, 18, 1338 (1948).
3. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, М. А. Аскеров, Тр. IV Всесоюз. конференции по химии ацетиленов, Алма-Ата, 1972, т. 1, стр. 71.
4. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, П. И. Казарян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 30, 685 (1977).