

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXIII. THE INTERACTION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING A 4-METHYL-4-PENTEN-2-YNYL GROUP WITH SECONDARY AMINES

S. T. KOCHARIAN, L. Kh. GAMBOURIAN, L. P. KARAPETIAN
and A. T. BABAYAN

The interaction of ammonium salts I and II containing 4-methyl-4-penten-2-ynyl groups with dimethylamine at 40—45° leads to the formation of 1,4-addition products III and IV. During the reaction part of the initial salts undergoes a prototropic isomerization with the formation of allenic isomers VII and VIII. The salt II when heated with piperidine and dimethylamine at 105—115° formed enynic amines X and XII with terminal acetylenic bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 9, 678 (1973).
2. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).

Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 24—28 (1984 г.)

УДК 547.811

ОБЩИЙ РЕГИОСПЕЦИФИЧНЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН, О. В. АВАКЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

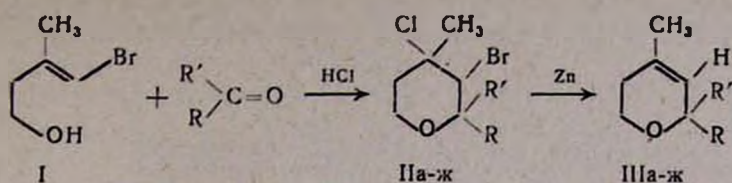
Поступило 26 VII 1982

Разработан региоспецифичный способ получения замещенных 5,6-дигидро-2Н-пиранов дегалогенированием 3-бром-4-хлорпроизводных.

Табл. 4, библиографических ссылок 7.

В литературе описан ряд общих и частных методов синтеза дигидропиранов [1—6]. Однако эти методы всегда приводят к смеси 3,6- и 5,6-дигидропиранов и по сути дела в литературе до сих пор нет общего региоспецифичного метода синтеза 3,6 либо 5,6-дигидропиранов.

В связи со сказанным интересными представляются данные настоящего сообщения, полученные в ходе изучения химии аллилкарбинолов. Было замечено, что 1-бром-2-метил-1-бутен-4-ол (I) гладко хлоралкилируется альдегидами и кетонами с образованием хлорбромидов II а-ж, дегалогенирующихся цинковой пылью в 2-моно- и 2,2-дизамещенные 4-метил-5,6-дигидропираны III а-ж. Следует отметить, что III а-ж можно получить с хорошими выходами и при кипячении II а-ж с натрием в бензоле.



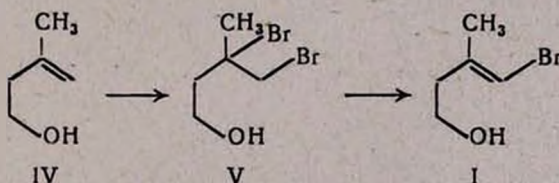
II, III. R, R': а. H, *изо*-C₃H₇; б. H, *изо*-C₄H₉; в. (CH₂)₅; г. H, H;
д. H, C₆H₅; е. CH₃, *изо*-C₄H₉; ж. (CH₂)₄.

Для получения высоких выходов II необходимо пропускание хлористого водорода в течение всего опыта: видимо, промежуточно образующиеся α-хлорэфиры γ-метил-δ-бромаллилкарбинола циклизируются в II медленнее, чем α-хлорэфиры δ-алкильных производных аллилкарбинолов [2].

Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных II и III приведены в табл. 1 и 2, а данные спектров ПМР этих соединений—в табл. 3 и 4.

Следует отметить, что спектры ПМР II, полученные на спектрометре с частотой 60 МГц, достаточно сложны и представляют собой наложение сигналов от различных диастереомерных форм. Спектры ПМР III более просты. В области δ=5,2—5,5 м. δ. (III а-ж) проявляется сигнал от атома водорода при двойной связи, имеющий вид секстета с КССВ 1,4 Гц, вызванный взаимодействием этого атома водорода с протонами метильной и метиленовой групп.

Синтез I осуществлен бромированием доступного γ-металлилкарбинола IV [7] и последующим дегидробромированием получающегося дибромид V. Выяснилось, что хлорирование IV приводит к смеси продуктов, а дегидробромирование V удается легко осуществить лишь при применении катализатора фазового переноса—триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБА) в избытке диэтиламина.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» при 60 МГц в растворе CCl₄ (внутренний стандарт ТМС). Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определили ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром на 2 и 3 м колонках с 15% ПЭГ-20М и 5% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS; скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура 100—200°.

Синтез 3-бром-4-метил-4-хлор-2R-(2,2-R,R')-тетрагидропиранов (IIa-ж). Смесь 16,5 г I, 0,1 моля карбонильного соединения, 25 мл хлороформа охлаждают до—5—0° и медленно пропускают ток хлористого водорода в течение 12 ч. Реакционную массу нейтрализуют 10% ра-

створом поташа, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя перегонкой в вакууме выделяют II а-ж (табл. 1 и 3).

Таблица 1

3-Бром-4-метил-4-хлор-2R-(2,2-R,R')-тетрагидропираны IIа-ж

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
а	89	68—69/2	1,5000	1,3428	42,56	42,27	6,18	6,26
б	82	88—93/2,5	1,4970	1,2985	44,57	44,53	7,37	6,68
в	70	106—107/2	—	—	48,87	48,89	6,41	6,39
г	71	85—90/11	1,5130	1,5148	33,73	33,72	5,40	4,68
д	71	134—136/2	1,5720	1,4245	50,35	49,74	5,16	4,83
е	49	91/2	1,5010	1,3005	46,99	46,56	7,43	7,05
ж	75	104/2	1,5316	1,4445	45,29	44,86	5,68	5,98

Таблица 2

4-Метил-2R-(2,2-R,R')-5,6-дигидро-2H-пираны IIIа-ж

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
а	66	158—160	1,4504	0,8983	77,50	77,14	11,40	11,43
б	54	68—70/12	1,4498	0,8733	77,92	77,93	11,12	11,69
в	79	93—94/13	1,4871	0,9719	79,32	79,52	10,64	10,84
г*	53	118	1,4506	0,9136				
д	64	85/2	1,5413	1,1386	82,58	82,76	8,30	8,05
е	56	70/12	1,4513	0,8894	78,20	78,57	11,60	11,90
ж	52	79/12	1,4835	0,9750	78,62	78,94	10,27	10,53

* Идентичен с известным [7].

4-Метил-2R-(2,2-R,R')-5,6-дигидро-2H-пираны (III а-ж.) а. Смесь 0,1 моля II, 0,25 г-ат цинковой пыли, 30 мл этанола при перемешивании нагревают при 70—80° 20 ч. Реакционную массу декантируют, остаток промывают 2 раза эфиром, объединяют с органическим слоем и отгоняют растворители (сначала эфир, затем 20—25 мл этанола). Остаток обрабатывают насыщенным раствором соды до нейтральной реакции, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя перегонкой выделяют III а-ж (табл. 2 и 4). ИК спектр, cm^{-1} : 1668—1680 ($C=C$).

б. Смесь 0,1 моля IIа, 0,3 г-ат натрия, 30 мл бензола перемешивают 8 ч при 70—80°, затем декантируют, промывают водой, высушивают над $MgSO_4$ и перегоняют, выход IIIа 52,3%.

1,2-Дибром-2-метилбутан-4-ол (V). В колбу, охлаждаемую до 0° помещают 8,6 г (0,1 моля) металилкарбинола IV в 30 мл CCl₄ и при перемешивании прикапывают 4,8 мл (0,1 моля) брома. После исчезновения окраски в вакууме отгоняют CCl₄ и остаток разгоняют. Выделено 20,9 г (85%) 1,2-дибром-2-метилбутан-4-ола с т. кип. 102—110°/4 мм, n_D^{20} 1,5420, d_4^{20} 1,8307. Найдено %: С 24,23; Н 4,35; Вг 64,76. C₅H₁₀Br₂O. Вычислено %: С 24,39; Н 4,06; Вг 65,04. ИК спектр, см⁻¹: 3360—3400 (ОН).

Таблица 3

Спектры ПМР соединений IIIa-ж

Соединение	δ , м. д.				
	CH ₃	CHBr	CH ₂	OCH ₃	R и R'
а	1,79 с	4,07	2,0—2,5	3,2—4,1	3,25, 0,87 и 0,99 (CH ₃),
б	1,78 с	3,97	2,1—2,5	3,5—4,0	3,35, 1,2—2,2 (CH и CH ₃) 0,8—1,0 (CH ₂)
в	1,82 с	4,08 с	2,1—2,5	3,5—3,8	1,2—2,0
г	1,78 с	4,23	1,8—2,5	3,5—3,9	—
д	1,78 с	4,24	2,2—2,5	3,5—4,0	4,24 7,26
е	1,84 1,86	4,18 4,26	2,2—2,5	3,5—3,8	1,37 1,4—2,0 (CH и 1,33 CH ₃) 0,95 (CH ₃)
ж	1,75 с	4,37 с	2,1—2,3	3,5—3,7	1,5—2,0

Таблица 4

Спектры ПМР соединений IIIa-ж

Соединение	δ , м. д.					
	=CH	=CCH ₃	CH ₂	OCH ₃	OC*H	R и R'
а	5,30 ш	1,71 уш	1,3—2,3 м	3,2—4,1 м	—	1,3—2,3 м (CH), 0,86 и 0,88 д (CH ₃) J=1,1 Гц
б	5,26 м	1,67 м	1,5—2,3 м	3,2—4,1 м	—	1,0—1,7 м (CH и CH ₂), 0,90 д (CH ₃), J=6,1 Гц
в	5,22 м	1,61 уш	1,83 м	3,62 т	—	1,4—1,8 м
д	5,48 м J=1,5 Гц	1,70 м	1,5—2,3 м	3,4—4,1 м	4,97 м J=2,0 Гц	7,26 (C ₆ H ₅)
е	5,20 м	1,65 уш	1,6—2,1 м	3,65 дд J=4,5 Гц J=6,0 Гц	—	1,09 с (C*CH ₃), 1,35 (CH ₂), J=5,6 Гц 1,6—2,1 м (CH) 0,88 д (CH ₃), J=6,0 Гц
ж	5,24 ш	1,68 м	1,90 м	3,64 т	—	1,4—1,8

* Асимметрический центр.

1-Бром-2-метил-1-бутен-4-ол (I). В колбу помещают 16,8 г (0,3 моля) едкого кали, 0,5 г ТЭБА, 40 мл диэтиламина, нагревают до 40—45° и медленно прикапывают 24,6 г (0,1 моля) 1,2-дибром-2-метилбутан-4-ола. Перемешивание продолжают 10 ч, реакционную массу декантируют, остаток промывают 2 раза эфиром, объединяют органический слой с эфирными вытяжками, отгоняют, эфир и перегоняют в вакууме. Выделено 10,7 г (65%) I с т. кип. 94—95°/12,5 мм, n_D^{20} 1,5046, d_4^{20} 1,4177. Найдено %: С 36,56; Н 5,95; Вг 48,23. C_5H_8BrO . Вычислено %: С 36,36; Н 5,45; Вг 48,48. ИК спектр, cm^{-1} : 3360—3400 (ОН), 3070 (=CHBr), 1628 (C=C). Спектр ПМР, м. д.: 6,02 секст. (1H, $J=1,5$ Гц, =CH), 3,75 ш (1H, ОН), 1,82 д (3H, $J=1,5$ Гц, CH_3), 2,32 уш. т. (2H, $J=7,0$ Гц, CH_2), 3,65 уш. т (2H, $J=7,0$ Гц, CH_2O).

2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱՅ 4-ՄԵԹԻԼ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈ-2H-ՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՌԵԳԻՈՑՈՐԵԱԶԱՏՈՒԿ ԵՂԱՆԱԿ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Հ. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Մշակված է տեղակաված 5,6-դիհիդրո-2 H-պիրանների ստացման ռեգիո-լուրահատուկ մեթոդ 3-բրոմ-4-քլորածանցյալների դեհալոգենացումով:

A GENERAL REGIOSPECIFIC SYNTHESIS OF 2-SUBSTITUTED 4-METHYL-5,6-DIHYDRO-2H-PYRANS

A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN, O. V. AVAKIAN and G. A. PANOSSIAN

A regiospecific synthesis of 2-substituted 3-methyl-5,6-dihydro-2H-pyrans has been worked out by the dehalogenation of 3-bromo-4-chloro-derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Houben-Weyl, Bd., VI/4, стр. 90.
2. А. А. Геворкян, Докт. дисс., Ереван, 1978.
3. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 278 (1976).
4. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 29, 888 (1976).
5. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
6. Технология органических веществ, под ред. Д. Л. Рахманкулова и др., М., 1979, т. 5.
7. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1969.