

1. С. Ф. Караев, Ш. В. Гаряева, Усп. хим., 49, 1774 (1980).
2. К. А. Кургиян, А. Е. Калатиджян, Н. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 34, 422 (1978).
3. В. М. Введенский, Укр. хим. ж., 25, 203 (1959).
4. В. М. Федосеев, Е. Ф. Силонов, А. Б. Силасв, ЖОХ, 32, 3083 (1962).
5. В. М. Федосеев, А. В. Силима, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3432 (1962).
6. Словарь орг. соед., т. 1, стр. 265.

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 104—108 (1984 г.)

УДК 547.811+547.222

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАМИНА И КРАУН-ЭФИРОВ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, А. А. АХНАЗАРЯН
и М. Г. АРЗУМАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 I 1983

Изучено влияние некоторых краун-эфиров и катамина АБ на дегидрохлорирование 4-метил-4-хлор-3-замещенных тетрагидропиранов и 4-(β-метоксиэтил)-4-хлортетрагидропиранов. Показано, что краун-эфиры I—IV увеличивают как скорость дегидрохлорирования, так и выход конечного продукта.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Успехи химии межфазного катализа позволили существенным образом интенсифицировать множество процессов, в том числе реакцию элиминирования [1]. Эффект достигается либо применением солей с липофильным катионом (ониевые соединения), облегчающих перенос аниона в органическую фазу, либо краун-эфиров, образующих комплексы с катионами металлов и, таким образом, повышающих реакционную способность анионов. Однако следует отметить, что для препаративных целей чаще всего используются ониевые соединения [1, 2]; краун-эфиры и криптаты из-за их малодоступности применяются лишь в отдельных случаях [3]. Поэтому многие вопросы относительной каталитической активности широко применяемых четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров до сих пор остаются мало освещенными, особенно в реакциях элиминирования.

В этом отношении довольно любопытны данные, полученные нами в ходе изучения дегидрохлорирования некоторых 4-хлортетрагидропиранов. Было установлено (ГЖХ), что в водно-щелочной среде (55—70°, 3 ч) влияние краун-эфиров на дегидрохлорирование очень незначительно, тогда как катамин АБ дает более ощутимый результат.

В щелочно-спиртовой среде более активны краун-эфиры. Использовались: дибензо-18-краун-6 (I), 12,17-дибутил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-11,18-дион-14-циклооктадецан (II), 12,17-дипропил-1,4,7,10-тетра-

окса-14-хлор-11,18-дион-14-циклооктадецен (III), 12,17-диэтил-1,4,7,10-тетраокса-11,18-дион-14-циклооктадецен (IV), катамин АБ (V).

Так, если дегидрохлорирование 4-метил-3-метоксиметил-4-хлортетрагидропирана спиртовой щелочью в присутствии V при 90° дает дигидропираны с выходом 80%, то эфиры I—IV приводят к тем же продуктам с выходами 91—97,6% (табл. 1). Из рисунка видно, что I—IV при 55° в спиртовой щелочи превосходят V и по скорости дегидрохлорирования, в то время как скорость дегидрохлорирования с V незначительно превосходит скорость дегидрохлорирования без катализатора (рис. кр. VI). В двух последних случаях реакция заканчивается после 2—3 ч перемешивания, а при 90° как под влиянием только спиртовой щелочи, так и в присутствии основания и катализаторов I—V, реакция завершается всего за 25—30 мин.

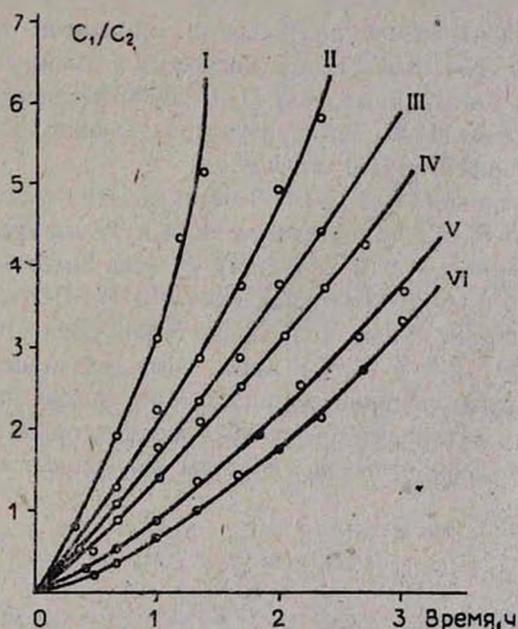
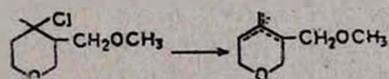
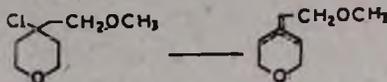


Рис. Изменение скорости дегидрохлорирования в присутствии катализаторов.
 C_1 — конц. олефина, C_2 — конц. хлорида.

Без применения катализаторов выходы дигидропиранов не удается в среднем поднять выше 65%. Интересно отметить также, что перемешивание рассматриваемого хлорида с II—IV в воде при 90° приводит к дегидрохлоринату с выходом 42—46%, тогда как без этих катализаторов дегидрохлорирование в этих условиях не протекает вовсе, а под влиянием 50% едкого кали и тех же катализаторов выход дигидропиранов достигает всего 25—28% (табл. 1).



Аналогично идет реакция с 4-(β-метоксиэтил)-4-хлортетрагидропиранами, с той лишь разницей, что в этом случае почти исключительно образуются 4-(β-метоксиэтил)-5,6-дигидро-2H-пираны.



Наблюдаемые факты можно объяснить тем, что определяющей скоростью стадий реакции является гетеролиз связи С-Сl, который происходит в кислой среде легче, чем в щелочной. И действительно, в подтверждение этому специальными опытами было установлено, что 4-метил-3-метоксиметил-4-хлортетрагидропиран под влиянием каталитических количеств соляной кислоты дает дигидропираны с выходом 34%, в то время как под действием 50% едкого кали их выход составляет 23,5% (табл. 1).

Экспериментальная часть

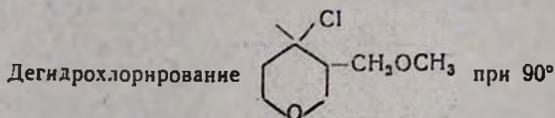
Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром, на колонках длиной 2 м и диаметром 3 мм, наполненных 10% ПЭГ 20000 на инертоне и 7% алиэзона М на хроматоне NAW. Температура разделения 130, 150°. Скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин.

Дегидрохлорирование 4-метил-3-метоксиметил-4-хлортетрагидропирана. Смесь 2,4 г (0,042 моля) едкого кали и 30 мл этанола нагревают до 85—90°, добавляют 5 г (0,028 моля) 4-метил-3-метоксиметил-4-хлортетрагидропирана и продолжают нагревание 0,5 ч. Обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, сушат над CaCl₂. Эфир удаляют и разгонкой в вакууме выделяют 2,4 г (62%) смеси дигидропиранов.

При дегидрохлорировании в присутствии катализаторов I—V берется 0,0001 моля катализатора на 0,028 моля хлорида.

Условия проведения опытов и выходы полученных олефинов приведены в табл. 1.

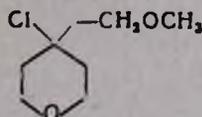
Таблица 1



Дегидрохлорирующий агент	Растворитель	Катализатор	Выход олефина, %
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	—	65
—	H ₂ O	—	не идет
—	H ₂ O	ТГФ	15*
—	H ₂ O	каталин АБ	41*
—	H ₂ O	краун-эфиры II—IV	42—46*
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	краун-эфиры II—IV	92—97,6
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	краун-эфир I	91
C ₂ H ₅ OH + КОН	C ₂ H ₅ OH	каталин АБ	80
50% водный раствор КОН	—	—	23*
50% водный раствор КОН	—	краун-эфиры I—III	25—28*
4% соляная кислота	—	—	34*

* Остальную часть составляет непрореагировавший хлорид.

Дегидрохлорирование



при 90°

Дегидрохлорирующий агент	Растворитель	Катализатор	Выход oleфина, %
C ₂ H ₅ OH + KOH	C ₂ H ₅ OH	—	62
—	H ₂ O	—	не идет
—	H ₂ O	ТГФ	13*
—	H ₂ O	катамин АБ	38*
—	H ₂ O	краун-эфиры II—IV	39—43*
C ₂ H ₅ OH + KOH	C ₂ H ₅ OH	краун-эфиры II—IV	87—92
C ₂ H ₅ OH + KOH	C ₂ H ₅ OH	краун-эфир I	85
C ₂ H ₅ OH + KOH	C ₂ H ₅ OH	катамин АБ	82
50% водный раствор KOH	—	—	18*
50% водный раствор KOH	—	краун-эфиры I—III	24—27*
4% соляная кислота	—	—	31*

* Остальную часть составляет непрореагировавший хлорид.

В аналогичных условиях проводилось также дегидрохлорирование 4-(β-метоксиэтил)-4-хлортетрагидропирана (табл. 2).

4-ՔԼՈՐՏԵՏՐԱԿԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿԱՏԱՄԻՆԻ ԵՎ ԿՐԱՆԻՆ-ԵՔԵՐՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՅՅԵՐ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ, Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՉԻԿՈՎ, Ա. Ա. ՀԱՆՆԱԶԱՐԻԱՆ և Մ. Գ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է որոշ կրաուն-եթերների և կատամինի ազդեցությունը 4-մեթիլ-3-մեթօքսիմեթիլ-4-քլորտետրահիդրոպիրանի և 4-(β-մեթօքսիէթիլ)-4-քլորտետրահիդրոպիրանի դեհիդրոքլորացման վրա: Ցույց է տրված, որ I—IV կրաուն-եթերները մեծացնում են և դեհիդրոքլորացման արագությունը, և վերջնական արգասիքի ելքը:

SOME ASPECTS OF THE RELATIVE CATALYTIC ACTIVITY OF CATAMINE AND CROWN ETHERS DURING THE DEHYDROCHLORINATION OF 4-CHLOROTETRAHYDROPYRANS

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN, A. I. DVORIANCHIKOV,
A. A. AKHNAZARIAN and M. G. ARZUMANIAN

The influence of certain crown ethers and catamine upon the dehydrochlorination of 4-methyl-3-methoxymethyl-4-chlorotetrahydropyran and 4-(β-methoxyethyl)-4-chlorotetrahydropyran has been investigated. An increase in the dehydrochlorination rate, as well as in the yields of the final products has been observed in the case of crown ethers I—IV.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе. Изд. «Мир», М., 1980.
2. Фр. пат. 1525661 (1963); К. А. Кургиян, А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 34, 422 (1981).
3. J. Zavada, M. Pankova, M. Svoboda, Collection, 41, 3778 (1976).
4. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, А. А. Ахназарян, Арм. хим. ж., 35, 131 (1982).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 108—112 (1984 г.)

УДК 547.818+547.7.772+547.8.8.853+547.8.89

СИНТЕЗ НОВЫХ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫХ БИТЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ— ПРОИЗВОДНЫХ 2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОТИОПИРАНА

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и В. Н. МАДАКЯН

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

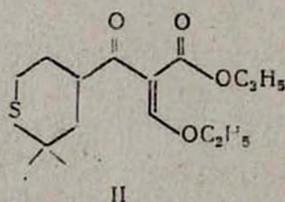
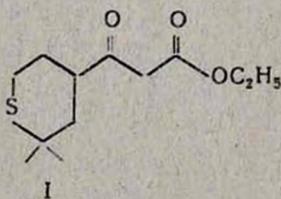
Поступило 2 III 1983

Синтезирован этиловый эфир α -этоксиметилен- β -(2,2-диметилтетрагидротиопиранил-4)- β -оксопропионовой кислоты. Изучены некоторые его превращения. Показано разное поведение данной системы в реакциях с 1,2-, 1,3- и 1,4-бипуцклофилами.

Библ. ссылки 5.

В продолжение исследований по синтезу и превращениям β -кетозэфиров тетрагидротиопиранового ряда в настоящем сообщении описывается синтез соответствующего этоксиметиленпроизводного, использованного далее в реакциях гетероциклизации, приводящих к образованию неконденсированных бигетероциклов.

Исходным продуктом явился этиловый эфир β -(2,2-диметилтетрагидротиопиранил-4)- β -оксопропионовой кислоты [1], который превращен в соответствующее этоксиметиленпроизводное β -кетозэфира (II) по методу, предложенному в [2].



Исследования показали, что соединение II по-разному реагирует с 1,2-, 1,3- и 1,4-бипуцклофилами. Так, взаимодействием этоксиметиленпроизводного II с гидразином, фенилгидразином, *o*-фенилендиамином и 2-амино-4-нитроанилином получены продукты циклизации III—VI с участием кетонного карбонила и этоксиметиленовой группы.