

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСКРЫТИЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА ПРИ РАСЩЕПЛЕНИИ ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ

Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 9 XII 1983

Установлено, что в случае α -метилзамещенных глицидных кислот, у которых в β -положении находятся *n*-пропильный или *n*-бутильный радикалы, при декарбоксилировании происходит α -(C—O) раскрытие оксиранового цикла, а когда в β -положении находятся *n*-хлор- или *n*-нитрофенильный радикалы, раскрытие происходит со стороны β -(C—O) связи. При расщеплении же β -циклогексилглицидной кислоты происходит как α -(C—O), так и β -(C—O) раскрытие оксиранового цикла.

Табл. 2, библиографические ссылки 1.

Недавно нами были выведены общие закономерности, которые дают возможность определить направление раскрытия оксиранового цикла при декарбоксилировании глицидных кислот различного строения [1]. В настоящем сообщении приводятся новые данные, получение которых интерпретируется этими закономерностями. Конденсацией альдегидов I—IV с метиловым или этиловым эфирами α -хлорпропионовой кислоты синтезированы глицидные эфиры VI—IX, а циклогексилкарбальдегида V с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты—глицидный эфир X. Глицидные эфиры VI, VII очищены методом, описанным в [1]. Структура всех полученных глицидных эфиров подтверждена данными ПМР спектров, некоторые из которых приведены в табл. 1. При гидролизе глицидных эфиров VI—X и декарбоксилировании соответствующих кислот выяснено, что β -алкилзамещенные эфиры приводят только к этилкетонам XI, XII, в ПМР спектрах которых метиленовые группы COCH_2CH_3 фрагментов проявляются в виде квадруплетных сигналов при 2,33 м. д. Эти данные однозначно доказывают, что раскрытие оксиранового цикла происходит по α -(C—O) связи. В ПМР спектрах кетонов XIII, XIV, полученных декарбоксилированием глицидных кислот ароматического ряда, протоны ацетильной группы резонируют в виде синглетных сигналов при 2,0 и 2,11 м. д., а метиленовые группы, находящиеся между арильной и карбонильной группами—в виде синглетных сигналов при 3,50 и 3,78 м. д., соответственно. Приведенные данные показывают, что в этих случаях происходит β -(C—O) раскрытие оксиранового цикла.

Таблица 1

Глицидные эфиры VI—X

Соединение	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Спектр ПМР, δ , м. д. 9 (СН) оксирана.	Найдено, %		Вычислено, %	
									С	Н	С	Н
VI	C ₂ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	23	60—62/1	1,4265	0,9847	2,73; 3,03 т	62,8	9,2	62,7	9,3
VII	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	20	82—83/1,5	1,4300	0,9730	2,76; 3,06 т	64,5	9,7	64,4	9,7
VIII	<i>n</i> -C ₁₀ H ₁₇	CH ₃	C ₂ H ₅	62	168—169/1,5	1,5240	1,2296	3,80; 4,13 с	60,0	5,3	59,8	5,4
IX	<i>n</i> -NO ₂ C ₈ H ₁₅	CH ₃	CH ₃	65	162—165*/1	—	—	4,10; 4,39 с	57,5	5,1	57,3	5,2
X	C ₈ H ₁₇	H	C ₂ H ₅	35	116—120/5	1,4645	1,0555	2,80 м	66,7	9,2	66,6	9,1

* Т. пл. 80° (из гексана).

Таблица 2

Кетоны XI—XIV

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	ГЖХ время удерживания, мин/°C	Спектр ПМР δ , м. д.	Найдено, %		Вычислено, %	
								С	Н	С	Н
XI	C ₂ H ₇	43	118/660	1,4005	0,8216	1,4/94	2,33 кв, R—COCH ₃	71,9	12,0	71,9	12,0
XII	C ₄ H ₉	41	144/660	1,3980	0,8166	2,1/94	2,33 кв, R—COCH ₃	73,7	12,3	73,6	12,3
XIII	<i>n</i> -C ₁₀ H ₁₇	45	116—118/2,5	1,5380	1,1765	1,6/182	3,50 с, R—CH ₂ CO	64,2	5,3	64,1	5,3
XIV	<i>n</i> -NO ₂ C ₈ H ₁₅	27	158—160*/5	—	—	—	3,78 с, R—CH ₂ CO	60,3	5,1	60,3	5,0

* Т. пл. 49—50° (из гексана).

няют в вакууме. Получают 62 г глицидного эфира VI (по ГЖХ 70% чистоты), т. кип. 58—68°/1 мм. Смесь 62 г неочищенного эфира VI, 10,4 г (0,15 моля) тиомочевины и 40 мл этанола нагревают при 55—60° 5 ч, охлаждают, прибавляют 300 мл абс. эфира, отфильтровывают от осадка. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Аналогично получают и очищают глицидный эфир VII. При получении глицидных эфиров VIII и IX реакцию ведут в бензоле при 60—65° в течение 5 ч, обрабатывают аналогично, без дополнительной очистки. Данные приведены в табл. 1.

Этиловый эфир β-циклогексилглицидной кислоты (X). К 3 г (0,13 г-ат) мелкоизмельченного натрия в 70 мл толуола при 10—15° прибавляют по каплям смесь 14,6 г (0,13 моля) циклогексанкарбальдегида и 15,9 г (0,13 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты в течение 0,5 ч. Перемешивают при комнатной температуре 3 ч, прибавляют 30 мл воды, органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Ацетилциклогексан (XV) и циклогексилацетальдегид (XVI). К 39,6 г (0,2 моля) эфира X при перемешивании прибавляют раствор 8,0 г (0,2 моля) едкого натра в 50 мл воды; перемешивают при 60—65° 3 ч, охлаждают, прибавляют 40 мл 18% соляной кислоты, дважды экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира кислоту декарбоксилируют в вакууме водоструйного насоса (30—40 мм рт ст) при 170—230°. После повторной перегонки получают 2,2 г (9%) смеси карбонильных соединений XV и XVI, т. кип. 54—56°/6 мм. По данным ПМР спектра, соотношение 1 : 1.

Аналогично получены кетоны XI—XIV, константы которых приведены в табл. 2. При получении кетона XIV глицидную кислоту экстрагируют хлороформом:

ՆՈՐ ՏՎՅԱԼՆԵՐ ԳԼԻՑԻՆՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՕՔՍԻՐԱՆԻ ՕՂԱԿԻ ԲԱՑՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ β-դիրքում ն-պրոպիլ, կամ ն-բուտիլ ռադիկալ պարունակող α-մեթիլ գլիցիդային թթուների դեկարբոքսիլացման դեպքում տեղի է ունենում օքսիրանի օղակի α(C—O) կապի բացում: Երբ β-դիրքում գտնվում են պարա-բրոմֆենիլ, կամ պարա-նիտրոֆենիլ ռադիկալներ, օքսիրանի օղակի բացումը կատարվում է β(C—O) դիրքից: β-Ցիկլոհեքսիլգլիցիդային թթվի դեկարբոքսիլացման դեպքում կատարվում է օքսիրանի օղակի ինչպես α(C—O), այնպես էլ β(C—O) կապի բացում, որի հետևանքով առաջանում է երկու կարբոնիլային միացությունների խառնուրդ:

NEW DATA CONCERNING THE CORRELATIONS OF THE OPENING OF THE OXIRANE RING DURING THE CLEAVAGE OF GLYCIDIC ACIDS

R. H. KUROYAN, A. H. MARKOSSIAN and S. H. VARTANIAN

It has been shown that opening of the α (C—O) bond of the oxirane ring takes place during the decarboxylation of α -methylglycidic acids containing N-propyl or N-butyl radicals in the β -position. When *para*-chlorophenyl or *para*-nitrophenyl radicals are present in the β -position the opening of the oxirane ring occurs at the β (C—O) position. In the case of decarboxylation of β -cyclohexylglycidic acid both α (C—O) and β (C—O)-openings of the oxirane ring occur as a result of which a mixture of two carbonyl compounds is obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Куроян, А. И. Маркосян, А. П. Енгоян, С. А. Вартамян, ЖОрХ, 19, 1947 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 2, стр. 129—133 (1985 г.)

УДК 547.811+547.717

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ бис (4-НИТРОЗОМЕТИЛ-4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНА)

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1984

Изучено взаимодействие 4-метилентetraгидропирана с нитрозилхлоридом, приводящее к димеру 4-нитрозометил-4-хлортetraгидропирана. Показано, что последний дает реакции, характерные для оксимов.

Библ. ссылок 4.

Присоединение нитрозилхлорида к олефинам, особенно генерированного *in situ*, является одним из доступных методов получения вицхлорнитрозоаддуктов [1]—удобных полупродуктов для функционализации олефинов. С учетом этого обстоятельства и в соответствии с нашими планами по систематическому исследованию химии 4-метилентetraгидропирана (МТГП), нами проведено хлорнитрозирование последнего и изучены некоторые превращения полученного аддукта.

Показано, что МТГП легко реагирует с нитрозилхлоридом при $-5 \div 0^\circ$ в эфире, образуя белое кристаллическое вещество, представляющее собой по данным ИК и ПМР спектроскопии, *транс*-димер 4-нитрозометил-4-хлортetraгидропирана (I).