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. Вартанян,* 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

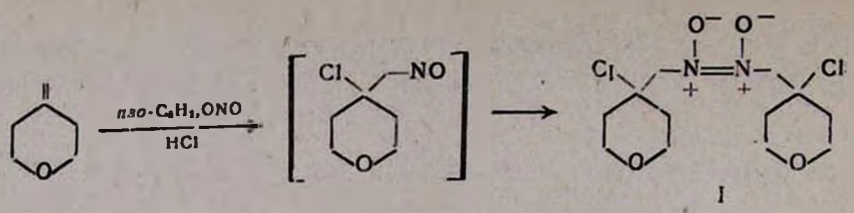
Поступило 18 I 1984

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

Библ. ссылок 4.

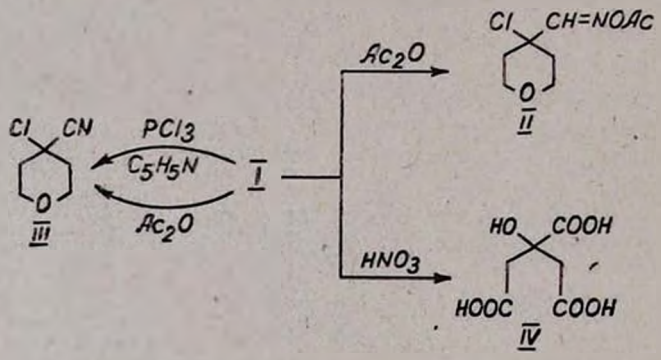
Присоединение нитрозилхлорида к олефинам, особенно генерированного in situ, является одним из доступных методов получения вицхлорнитрозоаддуктов [1]—удобных полупродуктов для функционализации олефинов. С учетом этого обстоятельства и в соответствии с нашими планами по систематическому исследованию химии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

Показано, что МТГП легко реагирует с нитрозилхлоридом при —5÷0° в эфире, образуя белое кристаллическое вещество, представляющее собой по данным ИК и ПМР спектроскопии, *транс*-димер 4-нитрозометил-4-хлортетрагидропирана (I).



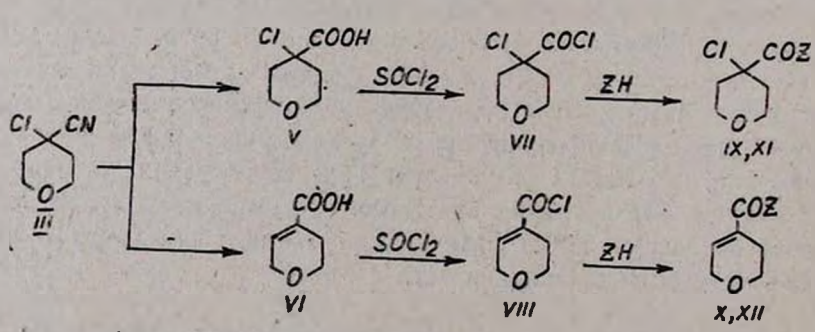
I

Димер I проявляет ряд интересных особенностей: он растворяется в хлороформе без проявления склонности к мономеризации, как это свойственно другим димерам алифатических нитрозосоединений, содержащих электроноакцепторные заместители [2], не изомеризуется в оксим при действии хлористого водорода, но дает реакции, характерные для оксимов. Так, при взаимодействии I с уксусным ангидридом при 80—90° образуется ацетат II, а при более высокой температуре—4-хлор-4-цианотетрагидропиран (III). Последний образуется также при взаимодействии I с треххлористым фосфором в пиридине. При окислении I азотной кислотой вместо ожидаемой хлоркарбоновой кислоты образуется лимонная кислота IV.



Гидролиз нитрила III разбавленной (до 4%) щелочью приводит к 4-карбокси-4-хлортетрагидропирану (V), а при использовании более концентрированных растворов (более 40%) наряду с гидролизом происходит отщепление хлористого водорода с образованием 4-карбокси-5,6-дигидро-2Н-пирана (VI).

Кислоты V и VI при взаимодействии с хлористым тионилом легко превращаются в хлорангидриды VII и VIII, которые со спиртами и аминами образуют соответствующие амиды IX, X и сложные эфиры XI, XII.



Z = N(CH₃)₂ (IX, X); изо-C₅H₁₁O (XI); изо-C₄H₉O (XII)

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20, ПМР спектры—на «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц* в хлороформе с внутренним стандартом—ТМС. ГЖХ анализы проводили на хроматографе «Хром-4» с катарометром, газ-носитель—гелий, скорость 50—60 *мл/мин*, температура 130—200°, колонка—апиезон L 15% на хроматоне N-AW-HMDC, l=2 *м*, d=3 *мм*.

бис(4-Нитрозометил-4-хлортетрагидропиран) (I). К смеси 9,8 *г* (0,1 моля) МТГП, 11,7 *г* (0,1 моля) изоамилнитрита и 25 *мл* эфира при —5÷0 и интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 9 *мл* 36% соляной кислоты. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают водой, ацетоном и сушат на воздухе. Получают 12,1 *г* (74%) I, т. пл. 113° (гексан-хлороформ). Найдено %: C 43,86; H 5,95; Cl 22,44; N 8,81. $C_{12}H_{20}Cl_2N_2O_4$. Вычислено %: C 44,03; H 6,00; Cl 21,77; N 8,56. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1225 (NO, *транс*-N=N) [3], ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,88—2,15 м (4H, CH_2CCH_2), 3,7—3,94 м (4H, CH_2OCH_2)' 4,7 с (2H, CH_2),

Ацетат оксима 4-формил-4-хлортетрагидропирана (II). Смесь 16,3 *г* (0,05 моля) I и 100 *мл* уксусного ангидрида нагревают при 70—80° 4 *ч*. Отгоняют уксусную кислоту и ангидрид и перегонкой в вакууме выделяют 14 *г* (68%) II, т. кип. 120—121°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,2244. Найдено %: C 46,50; H 5,60; Cl 17,71; N 6,12. $C_8H_{12}ClNO_3$. Вычислено %: C 46,71; H 5,84; Cl 17,27; N 6,81. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$; 1632 (C=N), 1770 (C=O), ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,9—2,2 м (4H, CH_2CCH_2), 2,1 с (3H, CH_3), 3,7—3,95 м (4H, CH_2OCH_2), 7,77 с (1H, =CH).

4-Хлор-4-цианотетрагидропиран (III). а. Смесь 16,3 *г* (0,05 моля) I и 100 *мл* уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником 7 *ч*. После отгонки уксусной кислоты и ангидрида остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,3 *г* (64%) III, т. кип. 80—81°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,1856. Найдено %: C 49,53; H 5,80; Cl 24,90; N 10,00. C_6H_8ClNO. Вычислено %: C 49,41; H 5,49; Cl 24,40; N 9,62. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 2260 (C≡N), 1110, 1116 (COC).

б. К смеси 14,5 *г* (0,044 моля) I и 135 *г* пиридина при 20° прибавляют по каплям 4,2 *г* (0,03 моля) треххлористого фосфора и нагревают при 45—50° 5 *ч*. Реакционную смесь подкисляют соляной кислотой при 0°, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,2 *г* (53%) III, т. кип. 80—81°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4705.

Лимонная кислота (IV). 100 *мл* 75% азотной кислоты нагревают при 45—50°, прибавляют 1 *г* I. После того как начинается выделение окислов азота, реакционную смесь охлаждают и при 30° по порциям добавляют 7,2 *г* (всего 0,025 моля) I. Затем температуру постепенно доводят до 75° и при этой температуре поддерживают 15 *ч*. После отгонки основной части азотной кислоты к остатку прибавляют 50 *мл* воды и снова отгоняют. Эту операцию повторяют еще 2 раза. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получают 8 *г* (76%) моногидрата лимонной кислоты, т. пл. 152° (из воды, депрессии с известным образцом не дает) [4].

4-Карбокси-4-хлортетрагидропиран (V). Смесь 5 *г* (0,03 моля) III и 3,9 *г* (0,07 моля) 4% раствора едкого кали нагревают при 40° до прекращения выделения аммиака, затем реакционную смесь подкисляют соляной кислотой. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 4,5 *г* (91%) V, т. пл. 156° (из воды). Найдено %: C 43,95; H 5,32; Cl 20,88. $C_6H_9ClO_3$. Вычислено %: C 43,77; H 5,46; Cl 21,57. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1720 (CO), 3100—3600 (OH).

4-Карбокси-5,6-дигидро-2-пиран (VI). К раствору 8,4 *г* (0,15 моля) 40% едкого кали при 20° прибавляют 7,3 *г* (0,05 моля) III. Реакционную смесь перемешивают при 60—70° до прекращения выделения аммиака, подкисляют соляной кислотой и отгоняют воду досуха. Для выделения продукта остаток промывают несколько раз ацетоном, сушат и после отгонки ацетона и высушивания выпавших кристаллов получают 5 *г* (81%) VI, т. пл. 141—142° (из воды). Найдено %: C 56,55; H 6,60. $C_6H_8O_3$. Вычислено %: C 56,25; H 6,28. ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,9м (2H, $OCH_2\underline{CH_2}$), 3,3т (2H, $O\underline{CH_2}CH_2$), 3,7 м (2H, $\underline{CH_2}C=$), 6,75 м (1H, $=CH$).

4-Хлоркарбонил-4-хлортетрагидропиран (VII). Смесь 4,5 *г* (0,027 моля) V и 6,0 *г* (0,05 моля) хлористого тионила кипятят с обратным холодильником 4 *ч*. После отгонки хлористого тионила перегонкой выделяют 4,6 *г* (93%) VII, т. кип. 94—95°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4875. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1780 (C=O).

4-Хлоркарбонил-5,6-дигидро-2H-пиран (VIII). Аналогично предыдущему из 3,5 *г* (0,027 моля) VI и 6.0 *г* (0,05 моля) хлористого тионила получают 3 *г* (75%) VIII, т. кип. 63—64°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5110. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1640 (C=C), 1750 (C=O).

N,N-Диэтиламинокарбонил-4-хлортетрагидропиран (IX). К смеси 1,5 *г* (0,02 моля) диэтиламина и 20 *мл* абс. эфира при 20° по каплям прибавляют 1,8 *г* (0,01 моля) VII. После окончания реакции реакционную смесь отфильтровывают, осадок промывают эфиром, отгоняют эфир и продукт перегоняют в вакууме. Получают 1,4 *г* (63%) IX, т. кип. 113°/ 12*мм*, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 1,1437. Найдено %: C 55,20; H 8,60; Cl 16,60; N 6,40. $C_{10}H_{18}ClNO_2$. Вычислено %: C 55,67; H 8,20; Cl 16,21; N 6,42. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1640 (C=O).

N,N-Диэтиламинокарбонил-5,6-дигидро-2H-пиран (X). Аналогично вышеописанному из 1,5 *г* (0,01 моля) VIII и 2,1 *г* (0,03 моля) диэтиламина получают 1 *г* (54%) X, т. кип. 125°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 1,0510. Найдено %: C 65,73; H 9,50; N 7,90. $C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено %: C 65,57; H 9,29; N 7,65. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1615 (C=C), 1640 (C=O).

изо-Амилоксикарбонил-4-хлортетрагидропиран (XI). Смесь 1,4 *г* (0,008 моля) VII, 1,8 *г* (0,02 моля) изоамилового спирта и 10 *мл* абс. эфира кипятят с обратным холодильником до прекращения выделения хлористого водорода. После отгонки эфира и избытка изоамилового спирта остаток перегоняют в вакууме. Получают 1 *г* (53%) XI, т. кип. 93—94°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,1162. Найдено %: C 56,28; H 8,29; Cl 15,69. $C_{11}H_{19}ClO_3$. Вычислено %: C 56,29; H 8,10; Cl 15,14. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1740 (C=O).

4-изо-Бутилоксикарбонил-5,6-дигидро-2H-пиран (XII). Аналогично вышеописанному из 1,5 *г* (0,01 моля) VIII и 1,5 *г* (0,02 моля) изобути-

лового спирта получают 1,5 *г* (81%) XII, т. кип. 85°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 1,1240. Найдено %: C 65,04; H 8,43. $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 65,21; H 8,69. ИК спектр. ν, *см*$^{-1}$: 1715 (CO), 1655 (C=C).

bis(4-ՆԻՏՐՈԶՈՄԵԹԻԼ-4-ՔԼՈՐՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ) ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-մեթիլենտետրահիդրոպիրանի և նիտրոզիլքլորիդի փոխազդեցությունը։ Ցույց է տրված որ փոխազդեցության արդյունքում առացվում է bis(4-նիտրոզոմեթիլ-4-քլորտետրահիդրոպիրան)։ Պարզված է, որ վերջինս ցուցաբերում է օքսիմներին բնորոշ հատկություններ։

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF *bis*(4-NITROSOMETHYL-4-CHLOROTETRAHYDROPYRAN)

M. S. SARGSIAN, S. A. MKRTUMIAN and A. A. GUEVORKIAN

The interaction between 4-methylenetetrahydropyran and nitrosylchloride has been investigated. It has been shown that as a result of this interaction *bis*(4-nitrozomethyl-4-chlorotetrahydropyran is obtained. It has been found that the latter displays chemical properties appropriate to oximes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия нитро- и нитрозогрупп, пер. с анг., под ред. Г. Фойера, Изд. «Мир», М., 1972, т. 2, стр. 168.
2. *M. Ohno, N. Naruse, S. Torimitsu, M. Okamoto.* Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1119 (1966).
4. *G. B. Gowenlock, H. Spedding, J. Trotman, H. D. Wiffen,* J. Chem. Soc., 1957, 3927.
5. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1979, т. I, стр. 557.

Армянский химический журнал, т. 38, № 2, стр. 133—137 (1985 г.)

УДК 547.812

СИНТЕЗ 4,4-ОКСАМЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО РЕАКЦИИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1984

Показано, что 4-метилентетрагидропиран подвергается сопряженному окислению кислородом в присутствии альдегидов с образованием 4,4-оксаметилентетрагидропирана. Проведены реакции окисления, гидрохлорирования, гидролиза, хлорацилирования и некоторые превращения полученных продуктов.

Библ. ссылок 4.