

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТИЛНИТРАТА К 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VI 1984

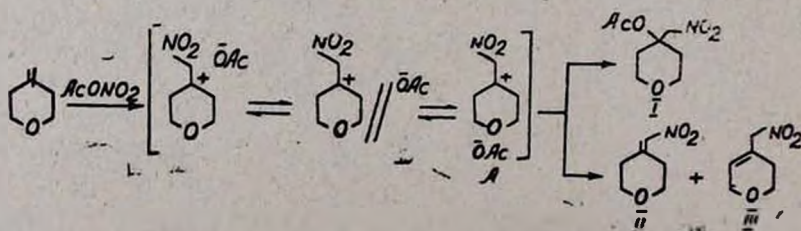
Изучено взаимодействие 4-метилентетрагидропирана с ацетилнитратом, приводящее к продуктам присоединения и еновой реакции. Показано, что полученные нитросоединения являются удобными синтонами для синтеза различных соединений тетрагидро- и дигидропиранового рядов.

Библ. ссылок 8.

Успехи химии 4-метилентетрагидропирана (МТГП) последних лет [1—3], в том числе синтез лимонной кислоты [4], позволили нам продолжить поиски по разработке новых перспективных полупродуктов на основе этого многотоннажного отхода производства.

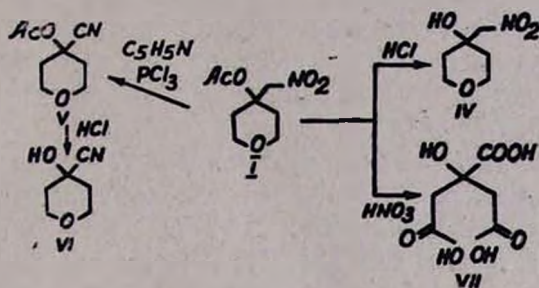
Нами установлено, что МТГП, аналогично другим олефинам [5], легко реагирует с ацетилнитратом. При этом наряду с аддуктом—4-ацетокси-4-нитрометилтетрагидропираном (I)—получаются также продукты еновой реакции—4-нитрометилентетрагидропиран (II) и 4-нитрометил-5,6-дигидро-2H-пиран (III). Соотношение аддукта I и еновых продуктов II, III зависит от условий проведения реакции: при низких температурах ($-20 \div 0^\circ$) в основном образуется аддукт, при повышении же температуры реакция становится нерегиселективной. Как показывает анализ ГЖХ и ПМР спектроскопических данных, соотношение еновых продуктов почти не зависит от температуры реакции ($II : III \approx 1 : 2$).

Эти факты говорят, по-видимому, о том, что на первой стадии реакции образуется 4-нитрометил-4-тетрагидропиранильный карбокатион (A), который при низкой температуре в основном реагирует с ацетатным анионом, а при повышении температуры, как и следовало ожидать, проявляет склонность к депротонированию. Постоянство соотношения II и III могло быть следствием того, что в депротонировании при различных температурах участвует один и тот же (или почти один и тот же) тип катионоидной частицы (либо карбокатион, либо одна из ионных пар). Косвенным подтверждением этого вывода является тот факт, что тетрагидропиранильные карбокатионы, генерированные различными путями, приводят к разному соотношению дигидропиранов [6].

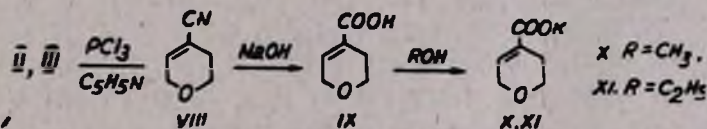


Нитроацетат I, как и еновые продукты II, III, могут служить удобными синтонами для получения различных соединений тетрагидро- и дигидропиранового рядов.

Так, при гидролизе I конц. соляной кислотой образуется 4-гидрокси-4-нитрометилтетрагидропиран (IV), а при взаимодействии с треххлористым фосфором—4-ацетокси-4-цианотетрагидропиран (V). Последний кислотным гидролизом переведен в 4-гидрокси-4-цианотетрагидропиран (VI). Окисление I по [4] приводит к образованию лимонной кислоты (VII) с выходом 80%.



Попытки изомеризовать смесь непредельных нитросоединений II, III с целью получения какого-либо изомера в чистом виде не увенчались успехом. Однако было показано, что эту смесь можно использовать для получения 4-циано-5,6-дигидро-2H-пирана (VIII) при взаимодействии ее с треххлористым фосфором в пиридине. Нитрил VIII является ключевым соединением для получения кислоты IX и сложных эфиров X, XI дигидропиранового ряда.



Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц с внутренним стандартом ТМС. ЖХ анализы проводили на хроматографе «Хром-4» с катарометром. Газ-носитель—гелий, скорость 50—60 мл/мин, температура 120—200°, колонка—апиезон 15% на хроматоне N-AW-HDMCS l=2 м, d=3 мм.

Взаимодействие 4-метилентетрагидропирана с ацетилнитратом. а. К 102 г (1,0 моля) уксусного ангидрида при 20° по каплям прибавляют 11 г (0,12 моля) 70% азотной кислоты. К полученному раствору при —20° медленно прибавляют 9,8 г (0,1 моля) МТГП и перемешивают 1 ч без охлаждения. После удаления уксусного ангидрида и уксусной кислоты остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,9 г (20%) смеси изомеров II (66%) и III (34%), перегнавшейся при 80—90°/3 мм, n_D^{20} 1,4905. Найдено %: С 50,21; Н 6,80; N 9,60. С₆H₉NO₃. Вычислено %:

С 50,35; Н 6,39; N 9,79. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1350, 1520 (NO_2), 1600, 1635 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,95 м ($\text{CH}=\text{}$), 4,82 уш. с (CH_2NO_2), 4,1 м ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$), 3,72 т ($J=6$ Гц, OCH_2CH_2), 6,93 м ($=\text{CHNO}_2$), 1,9—2,4 м (OCH_2CH_2). Получают также 14,2 г (70%) 4-ацетокси-4-нитрометилтетрагидропирана (I), т. кип. 117—121°/3 мм, т. пл. 62° (из эфира). Найдено %: С 47,21; Н 6,87; N 6,58. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Вычислено %: С 47,29; Н 6,40; N 6,89. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1375, 1550 (NO_2), 1750 (CO). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,92 с (3Н, CH_3), 1,7—2,15 м (4Н, CH_2CCH_3), 3,45—3,75 м (4Н, CH_2OCH_3), 4,83 с (2Н, CH_2NO_2).

б. Аналогичным образом из 9,8 г (0,1 моля) МТГП при 0° получают 4,3 г (30%) смеси II (33%) и III (67%) и 11,2 г (55%) I.

в. Аналогично из 9,8 г (0,1 моля) МТГП при 20° получают 5,7 г (40%) смеси II (31%) и III (69%) и 8,1 г (40%) I.

4-Гидроксн-4-нитрометилтетрагидропиран (IV). Смесь 5 г (0,025 моля) I и 25 мл 36% соляной кислоты перемешивают при 50° 60 ч. После удаления соляной кислоты получают 3,3 г (82%) IV, т. пл. 110°. Найдено %: С 44,50; Н 6,90; N 8,95. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Вычислено %: С 44,72; Н 6,83; N 8,67. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1375, 1560 (NO_2), 3250—3330 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,33—1,6 м (4Н, CH_2CCH_3), 3,37—3,61 м (4Н, CH_2OCH_2), 3,95 уш. с (1Н, ОН), 4,4 с (2Н, CH_2NO_2).

4-Ацетокси-4-цианотетрагидропиран (V). К смеси 10 г (0,05 моля) I и 90 г сухого пиридина при 20° по каплям прибавляют 2,8 г (0,02 моля) треххлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают при 50° 5 ч. При 0° подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,9 г (70%) V, т. кип. 89—90°/3 мм, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 1,1521. Найдено %: С 56,47; Н 6,83; N 7,70. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 56,80; Н 6,50; N 8,20. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1755 (CO). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,05 с (3Н, CH_3), 1,9—2,3 м (4Н, CH_2CCH_3), 3,55—3,85 м (4Н, CH_2OCH_2).

4-Гидроксн-4-цианотетрагидропиран (VI). Смесь 7,4 г (0,044 моля) V и 50 мл 5% соляной кислоты нагревают при 50° 6 ч. Затем отгоняют основное количество воды, остаток экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,5 г (63%) VI, т. кип. 112—115°/4 мм, т. пл. 36°. Найдено %: С 56,80; Н 7,10; N 11,50. $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$. Вычислено %: С 56,68; Н 7,08; N 11,02. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3100—3550 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,55—2,15 м (4Н, CH_2CCH_3), 3,5—4,0 м (4Н, CH_2OCH_2), 4,4 с (1Н, ОН).

Лимонная кислота (VII). 30 мл 65% азотной кислоты нагревают до 45—50°, прибавляют 0,1 г I и после того как начинается выделение окислов азота реакционную смесь охлаждают и при 30° по порциям добавляют 5,9 г (всего 0,03 моля) I. Затем температуру постепенно доводят до 70° и при этой температуре перемешивают 16 ч. После удаления азотной кислоты получают 4,6 г (80%) VII, т. пл. 153° [7]. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,88 с, 2,90 с (CH_2).

4-Циано-5,6-дигидро-2Н-пиран (VIII). К смеси 15 г (0,12 моля) II, III и 100 мл сухого пиридина при 20° по каплям прибавляют 5,6 г (0,04 моля) треххлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают при 50° 5 ч, подкисляют при 0° соляной кислотой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,3 г (61%) VIII, т. кип. 55—56°/3 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 1,0855. Найдено %: С 66,10; Н 6,54; N 12,39. C_6H_7NO . Вычислено %: С 66,05; Н 6,42; N 12,84. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (C=C), 2235 (C≡N). ПМР спектр δ , м. д.: 1,9—2,4 м 2Н, OCH_2CH , 3,72 т (2Н, OCH_2CH_2), 4,15 м (2Н, OCH_2CH =), 6,6 м (1Н, CH=).

4-Карбокси-5,6-дигидро-2Н-пиран (IX). К раствору 6,0 г (0,15 моля) 5% раствора едкого кали при 20° прибавляют 5,5 г (0,05 моля) VIII. Реакционную смесь нагревают при 50° до прекращения выделения аммиака, подкисляют соляной кислотой и отгоняют воду досуха. Остаток несколько раз промывают ацетоном, ацетоновый раствор сушат сульфатом магния и после отгонки ацетона и высушивания остатка получают 5,3 г (83%) IX, т. пл. 142° (из воды) [8].

Взаимодействие 4-карбокси-5,6-дигидро-2Н-пирана (IX) со спиртами. а. Смесь 1,9 г (0,015 моля) IX, 20 мл метанола и 0,1 мл серной кислоты кипятят 5 ч, отгоняют метанол, нейтрализуют раствором поташа, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,5 г (71%) 4-карбокситокс-5,6-дигидро-2Н-пирана (X), т. кип. 90—91°/12 мм, n_D^{20} 1,4689, d_4^{20} 1,1529. Найдено %: С 58,41; Н 6,90. $C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: С 59,15; Н 7,04. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (C=C), 1710 (CO). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,05—2,45 м (2Н, OCH_2CH_2), 3,7 с (3Н, CH_3), 3,55—3,8 м (2Н, OCH_2CH_2), 4,05—4,25 м (2Н, OCH_2CH =), 6,75—6,95 м (1Н, =CH).

б. Аналогично из 3 г (0,023 моля) IX и этилового спирта получают 1,5 г (42%) 4-карбокситокс-5,6-дигидро-2Н-пирана XI, т. кип. 79°/2 мм, n_D^{20} 1,4685, d_4^{20} 1,1485. Найдено %: С 61,55; Н 7,69. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,12; Н 7,81. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1715 (CO), 1650 (C=C).

ԱՅՑՆԻԼՆԻՏՐԱՏԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ 4-ՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻՆ ԵՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

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

Ուսումնասիրված է 4-մեթիլենտետրահիդրոպիրանի և ալցոնիլնիտրատի փոխազդեցությունը, որը բերում է միացման և ենային ռեակցիաների արգասիքների առաջացմանը:

Ցույց է տրված, որ ստացված արգասիքները հանդիսանում են հարմար ելանյութեր տետրահիդրո- և դիհիդրոպիրանային շարքի միացությունների սինթեզի համար:

ADDITION OF ACETYLNITRATE TO 4-METHYLENE-TETRAHYDROPYRAN AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF THE ADDUCTS THUS OBTAINED

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

The interaction between 4-methylenetetrahydropyran and acetyl-nitrate leading to the formation of addition and enic reaction products has been investigated. It has been shown that the products thus obtained are suitable starting materials for the synthesis of compounds of tetrahydropyran and dihydropyran series.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, А. И. Дворянчиков, Арм. хим. ж., 36, 296 (1983).
2. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Н. М. Хизанцян, А. С. Аракелян, Г. А. Паносян, ХГС, 8, 1025 (1981).
3. У. Г. Ибатуллин, Д. Я. Мухаметова, С. А. Васильева, Р. Ф. Талипов, Л. В. Сюрин, М. Г. Сафаров, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, 9, 2114 (1982).
4. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, М. С. Саргсян, К. П. Петросян, С. А. Мкртумян, ХГС, 7, 891 (1983).
5. Химия нитро- и нитрозогрупп, т. I, пер. с англ., Изд. «Мир», М., 1972, стр. 234.
6. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Н. М. Хизанцян, Арм. хим. ж., 30, 743 (1977).
7. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1979, т. I, стр. 557.
8. М. С. Саргсян, С. А. Мкртумян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 38, 129 (1985).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 498—502 (1985 г.)

УДК 547.772 : 678.674 : 678.675

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИПИРАЗОЛИДОВ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Г. В. АСРАТЯН, А. Х. МАХМУДЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IV 1985

Ди-3(5)-метилпипразолиды адипиновой и терефталевой кислот использованы в качестве сомономеров в реакциях полиамидирования и полиэтерификации. Изучены свойства образующихся полимеров.

Библ. ссылок 4.

Для получения полиамидов и полиэфиров часто используют ди-галогенангидриды дикарбоновых кислот. Однако гидролитическая неустойчивость и токсичность накладывают определенные ограничения на их использование, а применение акцепторов выделяющейся при поликонденсации кислоты усложняет технологию процесса. Было показано [1, 2], что полиамидирование с успехом можно осуществлять, используя вместо хлорангидридов дикислот их диазолиды, в частности, динимидазолиды и дитриазолиды. С целью изучения влияния природы