

Երկրորդի փոխազդեցության ընթացքի վրա: Մշակված են 3-ֆենիլ, 3-մեթիլ, 3-իզոպրոպիլ, 3-իզոպրոպիլ-1,2-պրոպանդիոլ-2-իլ- և 3-ֆենիլ-1,2-պրոպանդիոլ-իլ- խմբերով շրջապատված ֆոսֆոնիումային աղերի ստացման եղանակները:

## INTERACTION OF PROPARGYLIC AND VINYLPROPARGYLIC HALIDES WITH TERTIARY PHOSPHINES

R. H. KHACHATRIAN, G. A. MKRTCHIAN, F. S. KINOYAN and M. H. INJIKIAN

The influence of various factors, such as the nature of tertiary phosphine, and the substitutes in the halides molecule, as well as the nature of solvent on interaction of tertiary phosphines with propargylic and vinylpropargylic halides has been studied. The methods of tertiary phosphonium salts synthesis with 3-phenyl, 3-methyl, 3-isopropenyl-propine-2-yl. as well as 3-phenyl-1,2-propanediethyl groups have been elaborated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ақяян Ж. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г. — Арм хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 462.
2. Хачатрян Р. А., Мкртчян Г. А., Киноян Ф. С., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1986, т. 56, вып. 1, с. 231.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 705—708 (1987 г.)*

УДК 547.812+547.473+547'13

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2-ПИРОНА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

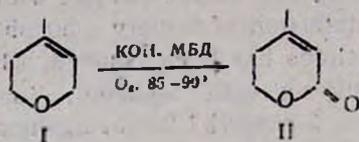
Поступило 25 VII 1986

Изучено окисление 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана кислородом в присутствии щелочных агентов. Установлено, что при применении смеси едкого кали и 3-метил-1,3-бутадиола в качестве катализатора с высокими выходами образуется 4-метил-5,6-дигидро-2-пирон. Показано, что последний при реакции с реактивами Гриньяра образует 2,2-диалкил-4-метил-5,6-дигидро-2Н-пираны, а с бромом—3-бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирон.

Библ. ссылок 6.

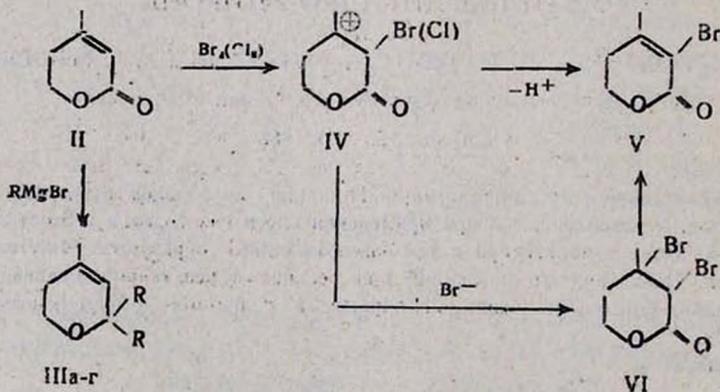
Окисление кислородом является одним из наиболее перспективных путей функционализации 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (I). Реакцию проводят либо без катализатора [1], либо в присутствии сенсibilизаторов [2]: В результате образуется смесь продуктов, в том числе 4-метил-5,6-дигидро-2-пирон (II).

Нами показано, что смесь продуктов окисления I образуется и при применении в качестве катализатора соединений кобальта (II) и никеля (II), широко применяемых в различных реакциях парциального окисления непредельных соединений [3]. Более удачным является метод, основанный на применении щелочных агентов [4]. Проведение реакции в присутствии 2—4 мол. % едкого кали при 85—90° сильно увеличивает селективность процесса по сравнению с описанным ранее [2]. Но лучшие выходы и селективность наблюдаются при применении смеси едкого кали и 3-метил-1,3-бутандиола (МБД). В оптимальных условиях конверсия соединения I за 10 ч достигает 40%, а выход 4-метил-5,6-дигидро-2-пирона—95% [5].



Таким образом, 4-метил-5,6-дигидро-2-пирон становится вполне доступным соединением, и мы планировали ряд синтезов на его основе. В частности, показано, что II может быть исходным соединением для получения 2,2-диалкилзамещенных-5,6-дигидропиранов (III) при его реакции с реагентами Гриньяра. Характерной особенностью предлагаемого метода является его региоспецифичность: в отличие от наиболее известных [6] он приводит к образованию исключительно одного изомера.

Своеобразно протекает реакция II с галогенами. С хлором образуется неразделимая смесь продуктов, а с бромом—3-бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирон (V) с выходом 70%, причем последний, по данным ПМР, получается как в ходе бромирования (спонтанное выделение бромистого водорода), так и при перегонке или действии амина на продукт аддитивного бромирования VI.



R — CH<sub>3</sub> (а), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (б), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (в), *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (г)

Вероятно, в ходе галогенирования генерируется 4-метил-2-оксо-3-галогентетрагидро-4-пиранильный карбокатион (IV), который наряду с присоединением аниона депротонируется. Видимо, в случае хлорирования депротонирование IV приводит к смеси 4-метил-3-хлор-3,6-дигид-

ро-2-пирона и 4-метил-3-хлортетрагидро-2-пиранона, легко подвергающихся дальнейшему хлорированию, а в случае бромирования—к 3-бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирану, выделяющемуся без изменения из-за малой склонности к электрофильной атаке.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в тонком слое, ПМР спектры—на приборе «Perkin—Elmer 12B» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ГЖХ анализы проводили на хроматографе «Хром-4», с катарометром на 2 м колонке с 15% апиэзон L на хроматоне N-AW-DMS. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура 120—160°.

4-Метил-5,6-дигидро-2-пирон (II). В реактор с пористым фильтром помещают 49 г (0,5 моля) соединения I, 0,6 г (0,01 моля) едкого кали и 1 г (0,01 моля) МБД и при 85° пропускают кислород со скоростью 0,1—0,2 л/мин в течение 10 ч. Реакционную смесь отфильтровывают, отгоняют 30 г 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (конверсия 40%) и перегонкой выделяют 20,6 г (95%) II, т. кип. 85—86°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4850 [2]. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1635 (C=C), 1720 (C=O). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,95 уш. с (3Н, СН<sub>3</sub>), 2,35 т (2Н, ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>, J=5 Гц), 4,28 т (2Н, ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>, J=5 Гц), 5,6—5,7 м (1Н, СН=).

2,2,4-Триметил-5,6-дигидропиран (IIIa). К эфирному раствору метилмагниййодида, полученному из 36,5 г (0,25 моля) метилйодида и 6 г (0,25 г-ат) магния в 200 мл абс. эфира, при 0° добавляют 11,2 г (0,1 моля) II. Реакционную смесь перемешивают при 30° 2 ч, затем при 0° прибавляют 10% соляную кислоту до рН 3. Разделяют водный слой, экстрагируют эфиром и эфирные вытяжки сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 6 г (48%) IIIa, т. кип. 50—51°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,4452,  $d_4^{20}$  0,8864. Найдено %: С 76,98; Н 11,11. С<sub>8</sub>Н<sub>14</sub>О. Вычислено %: С 77,20; Н 10,95. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1085—1145 (СОС), 1670 (C=C). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,08 с (6Н, СН<sub>3</sub>ССН<sub>3</sub>), 1,6 уш. с (3Н, СН<sub>3</sub>), 1,5—1,9 м (2Н, ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>), 3,6 т (2Н, ОСН<sub>2</sub>, J=6 Гц), 5,1—5,3 м (1Н, СН=).

2,2-Диэтил-4-метил-5,6-дигидропиран (IIIb). Аналогичным образом при взаимодействии 0,1 моля II с этилмагнийбромидом, полученным из 0,25 моля этилбромид и 0,25 г-ат магния, получают 8 г (52%) IIIb, т. кип. 63—65°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4571,  $d_4^{20}$  0,8866. Найдено %: С 77,84; Н 11,68. С<sub>10</sub>Н<sub>18</sub>О. Вычислено %: С 77,34; Н 11,69.

2,2-Дибутил-4-метил-5,6-дигидропиран (IIIв). Аналогичным образом из 0,1 моля II, 0,1 моля бутилбромид, 0,1 г-ат магния и 200 мл абс. эфира получают 8,4 г (40%) IIIв, т. кип. 78—80°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4640,  $d_4^{20}$  0,8730. Найдено %: С 79,97; Н 12,27. С<sub>14</sub>Н<sub>26</sub>О. Вычислено %: С 80,00; Н 12,38.

2,2-Диизобутил-4-метил-5,6-дигидропиран (IIIг). Аналогичным образом из 0,1 моля II, 0,25 моля изобутилбромид, 0,25 г-ат магния в 250 мл абс. эфира получают 10,3 г (50%) IIIг, т. кип. 63—64°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4650,  $d_4^{20}$  0,8795. Найдено %: С 79,70; Н 12,50. С<sub>14</sub>Н<sub>26</sub>О. Вычислено %: С 80,00; Н 12,38.

... 3-Бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирон (V). К 11,2 г (0,1 моля) II в 50 мл четыреххлористого углерода при 20° прибавляют 5,4 мл (0,1 моля) брома. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 5 ч. ПМР спектр реакционной смеси,  $\delta$ , м. д.: 1,98 с, 2,08 с, 2,22 с, 2,15—2,4 м, 2,7 т, 4,48 т, 4,62—4,9. Затем к реакционной смеси при 20° прибавляют 10 г (0,1 моля) триэтиламина, выпавшие кристаллы отфильтровывают и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 13,5 г (70%) соединения V, т. кип. 139—140°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5290. Найдено %: С 37,07; Н 3,74; Вг 41,40,  $C_6H_7BrO_2$ . Вычислено %: С 37,69; Н 3,66; Вг 41,88. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1630 (C=C), 1730 (C=O). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,21 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,63 т (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4,45 т (2H, OCH<sub>2</sub>).

#### 4-Մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոնի սինթեզը եվ մի քանի Ռեակցիաները

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2H-պիրանի օքսիդացումը թթվածնով հիմնային ազնետների ներկայությամբ: Պարզված է, որ կալիումի հիդրօքսիդի և 3-մեթիլ-1,3-բուտանդիոլի խառնուրդի, որպես կատալիզատորի, օգտագործման դեպքում բարձր ելքերով ստացվում է 2-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոն: Յուրյ է սրված, որ վերջինիս և Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդեցությանից ստացվում է 2,2-դիալկիլ-4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2H-պիրան, իսկ բրոմի փոխազդեցությունից՝ 3-բրոմ-4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոն:

### SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF 4-METHYL-5,6-DIHYDRO-2-PYRONE

M. S. SARGSIAN, K. H. PETROSSIAN, S. H. MKRTUMIAN  
and A. A. GUEVORKIAN

The oxidation of 4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyran (MDHP) by oxygen in the presence of alkaline agents has been investigated. It has been shown that oxidation of MDHP in the presence of KOH—2-methyl-1,3-butandiol catalytic system leads to the formation of 4-methyl-5,6-dihydro-2-pyrone with high yields. The latter with Grignard reagents forms 2,2-dialkyl-4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyrans (40—51%) as with chlorine—a mixture of chlorides and with bromine—a monobrominated unsaturated lactone—3-bromo-4-methyl-5,6-dihydro-2-pyrone with 70% yield.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 48386 (1973), Япония — С. А., 1973, 78, 97481.
2. Sato K., Adachi H., Jwaki T., Chaski M. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1979, № 7, p. 1806.
3. Niki E., Kamija J. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, vol. 40, p. 583.
4. Flege V. H., Wedenmayer K. — Ang. Chem., 1981, vol. 93, № 9, p. 812.
5. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Петросян К. А., Геворкян А. А., Огородников С. К., Блажин Ю. М. — Авт. свид. 1244147 (1985), СССР—Бюлл. изобр. 1986, № 26.
6. Геворкян А. А., Аракелян А. С. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1033.