

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян А. С., Геворкян А. А., Дворянчиков А. И. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
2. Пространственные эффекты в органической химии/Под ред. М. С. Ньюмэн. М., ИЛ, 1960.
3. Томас Ч. — Безводный хлористый алюминий в органической химии. М., ИЛ, 1949.
4. Алиевз М. К., Ахмедов К. Н. — ЖОрХ, 1983, т. 19, вып. 10, с. 2131.

Армянский химический журнал, т. 11, № 4, стр. 222—227 (1988 г.)

УДК 547.812+547.461+547.473

ОКИСЛЕНИЕ 4-МЕТИЛ-4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

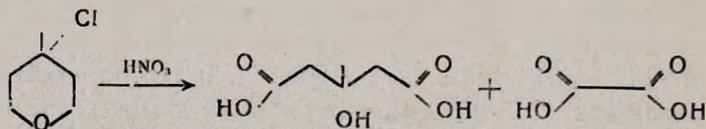
Поступило 25 VII 1986

Исследовано окисление 4-метил-4-хлортетрагидропирана азотной кислотой, приводящее к образованию 3-гидрокси-3-метилглутаровой и щавелевой кислот. Показано, что щавелевая кислота является продуктом окисления промежуточных соединений дигидро-, а 3-гидрокси-3-метилглутаровая кислота—тетрагидропиранового строения, образующихся дегидрохлорированием или замещением атома хлора в исходном хлориде.

Библ. ссылок 17.

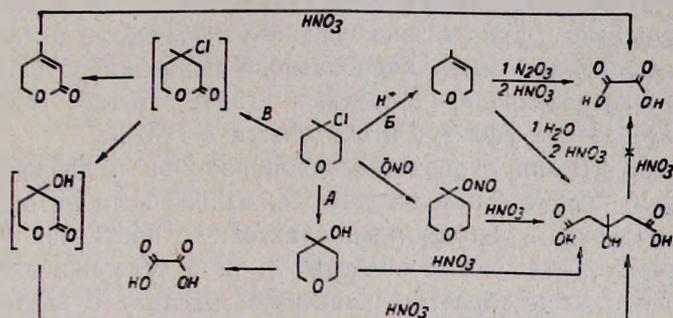
Известно, что 4-хлортетрагидропиран и 4-гидрокси-4-метилтетрагидропиран легко окисляются азотной кислотой с образованием 3-хлор- и 3-гидрокси-3-метилглутаровых кислот, соответственно [1, 2]. Исходя из этого следовало ожидать, что аналогично прореагирует и 4-метил-4-хлортетрагидропиран (МХТГП), получающийся гидрохлорированием 4-метилтетрагидропирана (МТГП) и 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП) [3].

Однако выяснилось, что при окислении МХТГП азотной кислотой при 40° 3-метил-3-хлорглутаровая кислота не образуется. Основными продуктами реакции являются 3-гидрокси-3-метилглутаровая (ГМГК) и щавелевая кислоты, образующиеся с выходами 41 и 28%, соответственно.



Вопрос выяснения химизма этого превращения интересен тем, что МХТГП моделирует собой 4-нуклеофугозамещенную тетрагидропиранильную систему, которая, по всей вероятности, генерируется в ходе аналогичного окисления МТГП [4], 4,4-оксаметилтетрагидропирана [5], 4-гидроксиметил-4-гидроцитетрагидропирана [6] и других родственных соединений [7, 8] в лимонную кислоту.

Обнаруженный факт можно объяснить тремя наиболее вероятными схемами. Первая (А) из них включает непосредственное замещение хлора на гидроксильную группу и дальнейшее окисление образовавшегося 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана в ГМГК и щавелевую кислоту. Вторая (Б)—дегидрохлорирование МХТГП в МДГП, который далее в условиях окисления, как показано ранее [9], образует щавелевую и 3-гидрокси-3-метилглутаровую кислоты. Третья схема (В)—прямое окисление оксанового цикла МХТГП. Оно могло привести к образованию 4-метил-4-хлортетрагидропиран-2-она, который при замене хлора на гидроксильную группу и дальнейшем окислении мевалолактона привел бы к ГМГК, а при дегидрохлорировании—к дегидромевалолактону. Ожидалось, что последний, как и другие производные дигидропирана [10], при окислении азотной кислотой приводит к щавелевой кислоте.



Все рассматриваемые схемы предполагают дегидрохлорирование или замещение атома хлора на гидроксильную группу под действием водных растворов азотной кислоты. Этот вопрос, по существу касающийся реакционной способности производных 4-хлортетрагидропирана, был рассмотрен в работе [11]. Следуя данным [11], можно считать вероятным, что под влиянием азотной кислоты происходит дегидрохлорирование, но не замещение хлора на гидроксильную группу; промежуточно генерирующиеся катионоидные частицы легче депротонируются, чем присоединяют такой слабый нуклеофил, как вода. Правда, в данном случае имеется вероятность стабилизации этих частиц нитрат-анионом, присутствующим в реакционной среде. Однако специально поставленным с нитратом натрия опытом показано, что после многочасового нагревания при 40° МХТГП не дает ни нитрата МТГП, ни продукта его гидролиза—4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана или МДГП. Следовательно, предполагаемая реакция замещения с нитрат-анионом не может служить реальным источником образования ГМГК. Логичнее принять, что в условиях окисления происходит дегидрохлорирование с образованием МДГП, который далее присоединяет воду или оксиды азота. В первом случае реакция окисления приводит к ГМГК, а во втором—щавелевой кислоте. Однако наблюдаемое соотношение ГМГК и щавелевой кислоты, получающихся из МХТГП, сильно отличается от получающегося при окислении самого МДГП в тех же условиях эксперимента. Из МХТГП больше получается ГМГК,

а не щавелевой кислоты, как этого следовало бы ожидать, если бы единственным источником щавелевой кислоты был МДГП. Последний, имея несравненно большую склонность к реакции с оксидами азота, а не с водой [9], в рассматриваемых условиях в основном дает щавелевую кислоту. Значит, существует также иной путь образования ГМГК. Поэтому пришлось проверить реакционную способность МХТГП по отношению к нитрит-аниону, присутствующему в виде азотистой кислоты в реакционной среде в небольших по сравнению с нитрат-анионом количествах. Не исключалось, что он благодаря наличию α -эффекта [12] с МХТГП проявит столь же высокую реакционную способность в реакции замещения, как и пероксид водорода [13]. Действительно, выяснилось, что в условиях, когда нитрат натрия вовсе не дает продуктов замещения или дегидрохлорирования, нитрит натрия с МХТГП образует смесь 45% 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана и 15% МДГП. Превалирование количества спирта по сравнению с МДГП говорит о том, что в присутствии сильного нуклеофила депротонирование тетрагидропиранильного карбокатиона подавляется. Образующийся 4-метил-4-тетрагидропиранилнитрит далее легко гидролизуется (также благодаря α -эффекту) и окисляется в ГМГК.

Выделить 4-метил-4-хлортetraгидропиран-2-он и провести его окисление азотной кислотой нам не удалось, однако если он образуется и дегидрохлорируется в дегидромевалолактон, то последний может служить источником щавелевой кислоты, т. к. в условиях эксперимента дегидромевалолактон образует щавелевую кислоту с выходом 80%.

И наконец, показано, что в условиях эксперимента ГМГК не может служить источником щавелевой кислоты.

Итак, наиболее вероятно, что основная часть ГМГК образуется в результате замещения МХТГП азотистой кислотой, а щавелевая кислота—окислением МДГП или дегидромевалолактона, если последний образуется как промежуточный продукт реакции.

Когда основная часть этого исследования была сделана, появилось сообщение [14], согласно которому, окисление МХТГП в 3-метил-3-хлорглутаровую кислоту (выход 80%) происходит при проведении реакции при комнатной температуре. Однако нами выявлено, что ни при комнатной, ни при более низкой температуре 3-метил-3-хлорглутаровая кислота не образуется: продуктом окисления в основном является ГМГК (и частично щавелевая кислота).

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре «Perkin-Elmer 12B» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде. Анализы ГЖХ проводили на хроматографе «Chrom-4» с катарометром на 2 м колонке с 15% «arizeon L» на «Chromatон N-AW-DMCS». Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура 80—120°.

Взаимодействие 4-метил-4-хлортetraгидропирана (МХТГП) с азотной кислотой. Нагревают 100 мл 50% азотной кислоты до 55—60° и

прибавляют 0,5 г МХТГП. После того как начинается бурное выделение оксидов азота, реакционную смесь охлаждают и при 35—40° прибавляют еще 13,0 г (всего 0,1 моля) МХТГП и перемешивают при этой температуре 5 ч до прекращения выделения оксидов азота. Отгоняют основную часть азотной кислоты, прибавляют воду (2×50 мл) и полностью отгоняют. Выпавшие кристаллы высушивают в присутствии пятиоксида фосфора при 50° до постоянного веса. Для разделения щавелевой кислоты от ГМГК кристаллическую массу промывают горячим (40—50°) изоамилацетатом до отрицательной реакции с хлористым кальцием. Получают 6,6 г (41%) ГМГК, т. пл. 109° (из ацетона) [15]. После отгонки изоамилацетата получают 3,4 г (28%) дигидрата щавелевой кислоты, т. пл. 100° (из воды) [16]. Полученные кислоты идентифицированы также в виде их полных метиловых эфиров.

Взаимодействие МХТГП с нитритом натрия. Смесь 6,7 г (0,05 моля) МХТГП, 7 г (0,1 моля) нитрита натрия и 20 мл воды перемешивают при 40° 16 ч, затем прибавляют 20 мл воды, экстрагируют эфиром и эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира получают 3,2 г смеси, перегнавшейся при 50—80°/40 мм, которая, по данным ПМР, содержит 12% МДГП и 88% МХТГП. Конверсия МХТГП составляет 57%. Выход МДГП 15% (в расчете на прореагировавший МХТГП). К водному слою добавляют бензол и полностью удаляют воду с помощью водоотделителя Дина-Старка. После отгонки бензола получают 1,5 г (45%, в расчете на прореагировавший МХТГП) 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана, т. кип. 81—84°/12 мм, n_D^{20} 1,4575 [17].

В аналогичных условиях при применении нитрата натрия вместо нитрита натрия МХТГП возвращается без изменения.

Щавелевая кислота. К раствору 100 мл 50% азотной кислоты прибавляют 0,5 г нитрита натрия, затем при 35—40° прибавляют 11,2 г (0,1 моля) 4-метил-5,6-дигидропиран-2-она (дегидромевалолактона) и перемешивают при этой температуре 7 ч до прекращения выделения оксидов азота. Отгоняют основную часть азотной кислоты, прибавляют воду (2×50 мл) и полностью отгоняют. Отфильтровывают выпавшие кристаллы и после высушивания получают 10 г (80%) дигидрата щавелевой кислоты, т. пл. 101° (из воды).

Окисление МХТГП азотной кислотой. а). К раствору 100 мл 50% азотной кислоты при 20° прибавляют 0,5 г нитрита натрия и затем 13,5 г (0,1 моля) МХТГП. Перемешивают реакционную смесь при этой же температуре 5 ч. Отделяют органический слой, промывают водой, сушат сульфатом магния. Получают 3,9 г МХТГП (конверсия 29%). Из раствора азотной кислоты аналогичным образом получено 3 г (25%) дигидрата щавелевой кислоты и 7,1 г (46%) ГМГК. Выходы рассчитаны на прореагировавший МХТГП.

б). Аналогично при взаимодействии МХТГП с азотной кислотой при 0° конверсия МХТГП за 5 ч незначительна.

4-ՄԵԹԻԼ-4-ՔԼՈՐՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԱՁՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ա. Թ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ Լ Ա. Ա. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-մեթիլ-4-քլորտետրահիդրոպիրանի օքսիդացումը ազոտական թթվով, որը բերում է 3-հիդրօքսի-3-մեթիլգլուտարաթթվի և թրթնչկաթթվի առաջացմանը:

Ցույց է տրված, որ թրթնչկաթթուն ստացվում է միջանկյալ առաջացող դիհիդրոպիրանային կառուցվածքի միացության օքսիդացումից, իսկ 3-հիդրօքսի-3-մեթիլգլուտարաթթուն՝ տետրահիդրոպիրանային կառուցվածքի միացության օքսիդացումից: Նշված միջանկյալ նյութերը ելային քլորիդի դեհիդրօքլորացման կամ քլորի ատոմի տեղակալման արդյունք են:

THE OXIDATION OF 4-METHYL-4-CHLOROTETRAHYDROPIRAN BY NITRIC ACID

M. S. SARGSIAN, S. A. MKRTUMIAN, A. T. MANUKIAN
and A. A. GEVORKIAN

The oxidation of 4-methyl-4-chlorotetrahydropyran by nitric acid leads to the formation of 3-hydroxy-3-methylglutaric and oxalic acids (but not the expected 3-chloro-3-methylglutaric acid) with 41% and 28% yields, correspondingly.

It has been assumed that in acidic media the dehydrochlorination of 4-methyl-4-chlorotetrahydropyran to 4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyran takes place as well as the substitution of chlorine by 'nitrite (but not nitrate) ion with the formation of nitrite of 4-methyltetrahydropyranol.

It has been shown that oxalic and 3-hydroxy-3-methylglutaric acids are just the products of oxidation of those dihydro- and tetrahydropyranic intermediates, correspondingly. Oxalic acid could also be formed by oxidation of dehydromevalolactone but not via oxidation of 3-hydroxy-3-methylglutaric acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Stapp P. R., Drake C. A. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 122.
2. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 577.
2. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, 3, с. 186.
4. Авт. свид. 1154265 (1985), СССР/Геворкян А. А., Аракелян А. С., Саргсян М. С., Косян С. М., Блажин Ю. М., Огородников С. К., Маилян Ш. М., Мацоян С. Г., Казарян П. И. — Бюлл. изобр, 1985, № 17.
5. Геворкян А. А., Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 133.
6. Геворкян А. А., Казарян П. И., Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А. — ХГС, 1983, № 7, с. 891.
7. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 129.
8. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 494.

9. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 10, с. 2220.
10. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 512.
11. Арикелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
12. Греков А. П., Вегелов В. Я. — Усп. хим., 1978, т. 47, № 7, с. 1200.
13. Дворянчиков А. И. — Синтез и некоторые реакции галогентетрагидропиранов, полученных на основе 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана и 4-метилтетрагидропирана. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1985, 18 с.
14. Сюрин А. В. — Окислительные реакции в ряду ди- и тетрагидропиранов и некоторые превращения продуктов окисления. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Уфа, БГУ, 1986, 20 с.
15. Tschesche R., Machlied H. — Appl., 1960, v. 631, p. 61.
16. Словарь орг. соед. — ИЛ, М., 1979, т. 3, с. 322.
17. Огородников С. К., Идлис Г. С. — Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 289.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 227—230 (1988 г.)

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2,5-ДИМЕТИЛ- 2,5-бис(2-ПРОПИНИЛОКСИ)-1,4-ДИОКСАНА

С. С. НАГАПЕТЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. А. МАТНИШЯН,
Ю. Т. СТРУЧКОВ и В. Е. ШКЛОВЕР

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 11 VI 1986

Структура 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропинилокси)-1,4-диоксана расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена блоком-дианалитическим методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. $R=0,05$.

Кристаллы моноклинные: $a=7,208(4)$, $b=6,532(4)$, $c=12,618(1)$ Å. $\beta=95,110(5)^\circ$ $v=593,2$ Å³, $z=2$, пространственная группа $P2_1/c$. Молекула занимает в кристалле частное положение в центре симметрии, следовательно, представляет собой транс-изомер.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее было показано [1], что пропаргиловый спирт в присутствии катализатора $HgO-BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ в интервале температур от -10 до 22° тетрамеризуется с образованием 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропинилокси)-1,4-диоксана (I). Окислительной дегидрополиконденсацией I получен растворимый полимер высокой молекулярной массы. Для объяснения особенностей поликонденсации необходимо установление геометрической структуры исходного мономера I. С этой целью проведено рентгеноструктурное исследование.