ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 5, 1969

УДК 542.91+547.723

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

LXXXIV. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЭТИНИЛ-2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-ТЕТРАГИДРОФУРАН-3-ОЛА

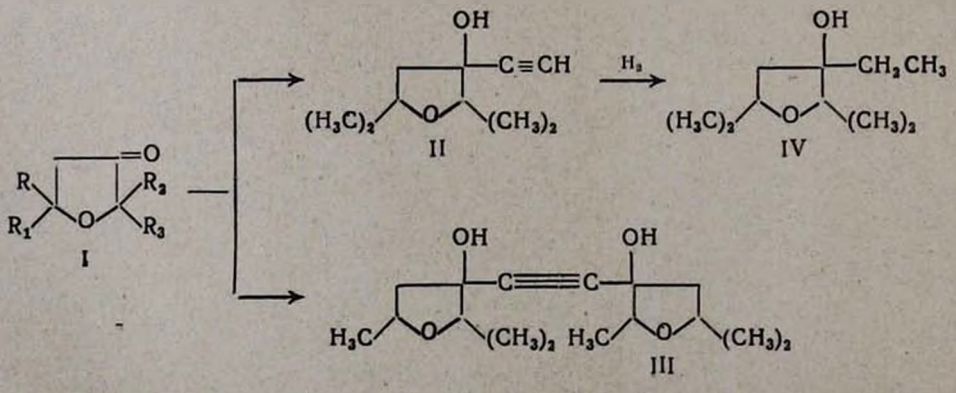
С. А. ВАРТАНЯН, Э. Л. АСОЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

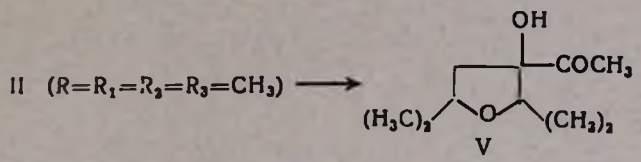
Поступило 21 XII 1967

Синтезированы 3-этинилтетрагидрофуран-3-олы (II). Изучены дегидратация и гидратация 3-этинил-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ола (II). Карбинол (II, R=$=R_1=R_2=R_3=CH_3$) и енин (IX) конденсированы с ацетоном и изучены превращения полученных соединений (IV, XI). Взаимодействием этиламина и сероводорода с дивинилкетоном (XIII) синтезированы соответствующий 4-пиперидон (XIV) и тиопиранон (IV). Синтезированные непредельные соединения прогидрированы.
Библ. ссылок 5.

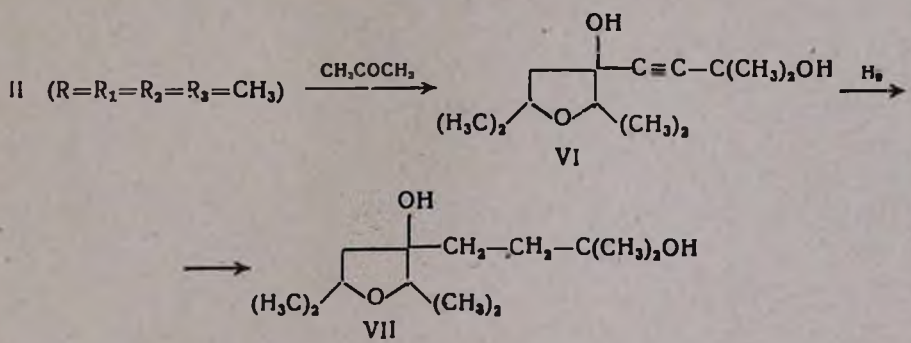
В предыдущих работах был описан способ получения винилацетиленовых спиртов, где винильная группа находилась в шестичленном гетероциклическом кольце [1, 2]. Продолжая исследования по синтезу винилацетиленовых спиртов, в настоящей работе мы поставили себе целью осуществить синтез таких карбинолов, в которых винильная группа находилась бы в тетраметилдигидрофурановом кольце. Изомеризация таких карбинолов даст возможность синтезировать неизвестные дивинилкетоны, из которых можно получить новые бициклические соединения. Синтез ацетиленовых спиртов (II) осуществлен взаимодействием магнийбромацетилена с фураноном (I) при температуре 20—30°. Этим методом синтезированы несколько ацетиленовых тетрагидрофуранолов (II).



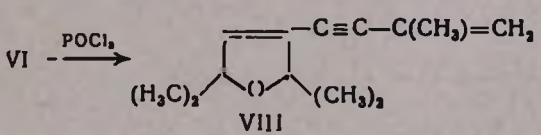
Следует отметить, что при взаимодействии 2,2,5-триметилтетрагидрофуран-3-она (I) с реактивом Иоцича, наряду с этинилкарбинолом получен также соответствующий гликоль (III). При гидрировании ацетиленового фуранола (II $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) с Pt-катализатором поглощаются 2 молекулы водорода и образуется 2,2,5,5-тетраметил-3-этилтетрагидрофуран-3-ол (IV). Последний был получен также взаимодействием этилмагнийбромида с фурапоном (I, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$). При гидратации фуранола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) в растворе 40%-ного метанола, подкисленного серной кислотой, в присутствии сернокислой ртути получается 2,2,5,5-тетраметил-3-ацетилтетрагидрофуран-3-ол. Строение α-кетола (V) доказано спектроскопически. В ИК спектре обнаружены характерные полосы карбонильной (1715 $см^{-1}$) и гидроксильной (3350—3400 $см^{-1}$) групп.



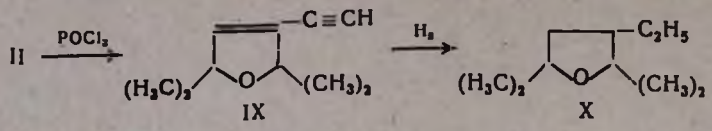
Конденсацией 2,2,5,5-тетраметил-3-этинил-тетрагидрофуран-3-ола (II) с ацетоном получен гликоль (VI), гидрирование которого приводит к соответствующему предельному гликолю (VII).



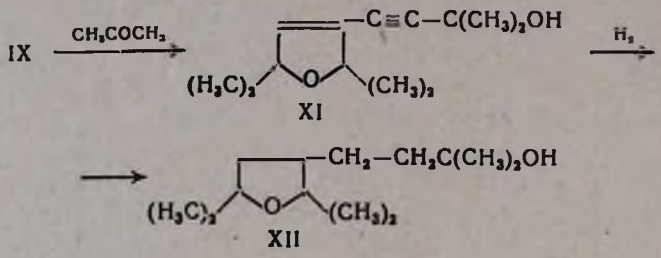
При дегидратации диола (VI) с помощью хлорокиси фосфора в растворе пиридина образуется 2,2,5,5-тетраметил-$\Delta^{3,4}$-дигидрофуранил-3-изопропенилацетилен (VIII) [3].



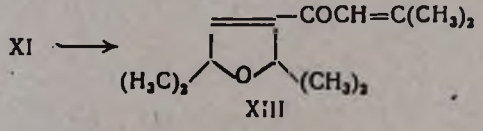
Фуранол (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) в вышеуказанных условиях дегидратируется в 2,2,5,5-тетраметил-$\Delta^{3,4}$-дигидрофуранилацетилен (IX), гидрированием которого получен 2,2,5,5-тетраметил-3-этилтетрагидрофуран (X)



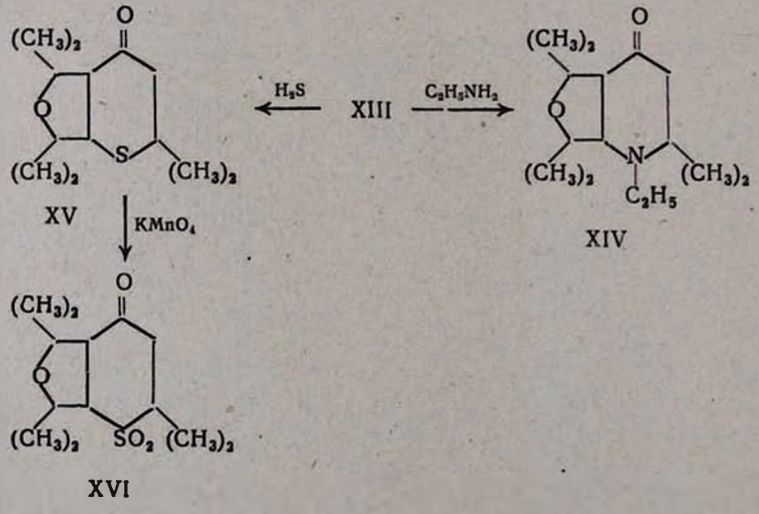
Конденсация енина (IX) с ацетоном по методу Фаворского приводит к получению ожидаемого карбинола (XI). При гидрировании последнего поглощаются 3 молекулы водорода и получается соответствующий предельный карбинол (XII).



Под влиянием сернокислой ртути в растворе 7%-ной серной кислоты карбинол (XI) подвергается изомеризации с образованием дивинилкетона (XIII) [3].



При взаимодействии дивинилкетона (XIII) с водным раствором этиламина получен N′-этилпиперидон (XIV) в виде двух изомеров. В растворе сероводорода, подкисленном серной кислотой, из дивинилкетона (XIII) получен тетрагидротиопиранон (XV), окислением которого с помощью марганцевокислого калия получен сульфон (XVI).



Экспериментальная часть

2,2,5,5-Тетраметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ол (II). Через раствор Гриньяра, приготовленный из 24 *г* магниевых стружек, 110 *г* бромистого этила и 700 *мл* абсолютного эфира, при охлаждении до —10° пропущен ацетилен в течение 20 часов. Затем при температуре 20—25° по каплям прибавлено 60 *г* 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она в течение 8 часов. Реакционная смесь оставлена на ночь, после чего охлаждена и гидролизована 18%-ной соляной кислотой. Эфирный слой нейтрализован содой, промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления эфира перегнано 26 *г* исходного фуранона. Остаток закристаллизовался. Получено 36 *г* (89,5% в расчете на прореагировавший исходный фуранон) фуранола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$); т. пл. 90° (из петролейного эфира). Найдено %: C 71,68; H 9,37. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 71,42; H 9,52.

2,2,5-Триметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ол (II, $R=H$, $R_1=R_2=R_3=CH_3$). Аналогично вышеописанному, из 26 *г* фуранона (I, $R=H$, $R_1=R_2=R_3=CH_3$) получено 13 *г* (42,2%) фуранола (II); т. кип. 78°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9791. MR_D найдено 43,08, вычислено 43,41. Найдено %: C 69,09; H 9,47. $C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: C 69,48; H 9,49. Одновременно получено 7,6 *г* диола (III). Т. пл. 215° (из спирта). Найдено %: C 67,66; H 9,24. $C_{16}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 68,08; H 9,22.

2-Метил-5,5-пентаметилен-3-этинилтетрагидрофуран-3-ол. Описанным методом из 6,5 *г* 2-метил-5,5-пентаметилентетрагидрофуранидона-3 получено 2,1 *г* (26,7%) фуранола (II, R и R_1=пентаметилен, $R_2=H$, $R_3=CH_3$). Т. пл. 192—194° (из бензола). Найдено %: C 73,52; H 9,17. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 73,23; H 9,28.

2,2,5,5-Тетраметил-4-этилтетрагидрофуран-3-ол (IV). 2,3 *г* перекристаллизованного карбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) в 10 *мл* спирта гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,60 *л* вместо рассчитанных 0,65 *л*. Получено 1,4 *г* (59,5%) этилфуран-3-ола (IV). Т. кип. 72°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9411. MR_D найдено 49,29, вычислено 49,35. Найдено %: C 69,46; H 11,48. $C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 69,76; O 11,62.

Гидратация 2,2,5,5-тетраметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Смесь 4 *г* карбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) в 16 *мл* 40%-ного метанола, содержащая 0,05 *г* пирогаллола, две капли серной кислоты и 1,5 *г* сернокислой ртути, перемешивалась при 70—75° в течение 6 часов. После перегонки основной части метанола реакционная масса экстрагирована эфиром, нейтрализована раствором поташа, промыта водой и высушена над сульфатом магния. После перегонки эфира получено 2,4 *г* (54,32%) α-кетола (V); т. кип. 79—80°/1 *мм*; т. пл. 59—60° (из петролейного эфира). Найдено %: C 64,49; H 9,83. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 64,51; H 9,67. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 110° (из спирта). Найдено %: N 15,60. $C_{16}H_{22}N_4O_6$. Вычислено %: N 15,30.

Конденсация 2,2,5,5-тетраметил-3-этинилтетрагидрофуран-3-ола с ацетоном. Из 12 *г* магниевых стружек, 60 *г* бромистого этила и 150 *мл* абсолютного эфира приготовлен реактив Гриньяра. На следующий день при комнатной температуре прибавлено по каплям 40 *г* этинилкарбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$), растворенного в 100 *мл* абсолютного эфира. Содержимое колбы перемешивалось пять часов при кипении эфира. На следующий день прибавлено по каплям 35 *г* ацетона при 17—23° в течение 3 часов. Смесь оставлена на ночь, после чего охлаждена и гидролизована 200 *мл* 12%-ной соляной кислоты. Эфирный слой нейтрализован содой, промыт водой и высушен над сульфатом магния. После удаления эфира перегнано диола (VI) 30 *г* (55,7%); т. кип. 143°/5 *мм*, в виде густой массы, которая на следующий день закристаллизовалась. Т. пл. 105° (из петролейного эфира. Найдено %: C 69,20; H 9,92. $C_{13}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 69,02; H 9,73.

Гидрирование диола (VI). 2 *г* перекристаллизованного диола (VI) в 10 *мл* этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,45 *л* вместо 0,42 *л*. Получено 1,5 *г* (73,7%) предельного диола (VII). Т. пл. 97° (из *н*-октана). Найдено %: C 68,16; H 11,16. $C_{13}H_{28}O_3$. Вычислено %: C 67,82; H 11,30.

Дегидратация диола (VI). К смеси 4 *г* диола (VI) и 5 *мл* пиридина по каплям прибавлено 2 *мл* хлорокиси фосфора, растворенной в 2 *мл* пиридина, с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 110°. Реакционная смесь нагрета при 110° в течение 1,5 часа, затем охлаждена до комнатной температуры, после чего в нее погружены куски льда и пиридин нейтрализован 50%-ной (30 *мл*) серной кислотой. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, экстракт нейтрализован содой и высушен сульфатом магния. После перегонки получено 1,8 *г* (54,5%) 2,2,5,5-тетраметил-$\Delta^{3,4}$-дигидрофуранилизопропенилацетилена (VIII). Т. кип. 74—75°/5 *мм*; n_D^{20} 1,4920, что совпадает с литературными данными [3].

Дегидратация 2,2,5,5-тетраметил-3-этинил-тетрагидрофуран-3-ола. Вышеуказанным методом из 10 *г* карбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) получено 3,5 *г* (65,4%) енина (IX). Т. кип. 45—46°/12 *мм*; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 0,8730. MR_D найдено 46,17, вычислено 45,35. Найдено %: C 79,76; H 9.58. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: C 80,00; H 9,33. Обратно выделено 4 *г* карбинола (II, $R=R_1=R_2=R_3=CH_3$) с т. пл. 90° (из петролейного эфира).

Гидрирование енина (IX). 3 *г* свежеперегнанного енина (IX), 10 *мл* этанола гидрировались в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 1,50 *л* вместо 1,44 *л*. Получено 2 *г* (64,1%) 2,2,5,5-тетраметил-3-этилтетрагидрофурана (X). Т. кип. 42°/12 *мм*; n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,8535. MR_D найдено 47,50, вычислено 47,82. Найдено %: C 76,75; H 12,88. $C_{10}H_{20}O$. Вычислено %: C 76,92; H 12,82.

Конденсация енина (IX) с ацетоном. В колбу помещалось 9 *г* едкого кали, 20 *мл* абсолютного эфира и при интенсивном перемеши-

вании добавлялось по каплям 17 г енина (IX) при 0—2°. При комнатной температуре смесь перемешивалась 2 часа, после чего медленно нагревалась при кипении эфира в течение часа, охлаждалась и при —8° добавлялась по каплям 15 г ацетона. Смесь оставлялась на ночь. После обычной обработки получено: I фракция—2,5 г непрореагировавшегося енина (IX), т. кип. 40—42°/10 *мм*. n_D^{20} 1,4510; II фракция—17 г (84,5%) карбинола (XI), т. кип. 99—100°/1 *мм*; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 0,9535. MR_D найдено 61,97, вычислено 60,73. Найдено %: C 74,75; H 9,60. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 75,00; H 9,61.

Гидрирование карбинола (XI). 2, 5 г свежеперегнанного карбинола (XI) в 15 *мл* этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,90 *л* вместо 0,86 *л*. Получено 1,3 г (50,5%) предельного карбинола (XII). Т. кип. 67—68°/7 *мм*; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9120. MR_D найдено 63,27; вычислено 63,20. Найдено %: C 73,02; H 12,02. $C_{13}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 72,89; H 12,14.

Изомеризация карбинола (XI). Смесь 2,5 г карбинола (XI), 10 *мл* 7%-ной серной кислоты, 0,05 г пирогаллола и 0,5 г сернокислой ртути перемешивалась при 80° в течение 7 часов. Продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. Получено 1,8 г (81,8%) дивинилкетона (XIII). Т. кип. 87—89°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4750; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 175—176° (из спирта) [3]. Обратно перегонялось 0,3 г карбинола (XI) с т. кип. 96—98°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4820.

Взаимодействие этиламина с дивинилкетоном (XIII). Смесь 15 г чистого кетона (XIII), 35 *мг* 25%-ного водного раствора этиламина, 10 *мл* этилового спирта и 0,005 г пирогаллола нагревалась при 80—85° в течение 25 часов. Обработана обычным методом. Получено 5,2 г смеси продукта. При вторичной перегонке выделены:

I. Фракция 1,3 г (24,6%) представляет собой N-этилпиперидон (XIV). Т. кип. 71—72°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,9160. MR_D найдено 76,50, вычислено 72,66. Найдено %: N 6,04. $C_{15}H_{27}NO_2$. Вычислено %: N 5,53; 2,4-динитрофенилгидразон; т. пл. 178° (из спирта); найдено %: N 16,27. $C_{21}H_{30}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,16. Т. пл. пикрата 114° (из спирта). Найдено %: N 11,50. $C_{21}H_{30}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,61.

II. Фракция 0,8 г (27,4%) представляет собой смесь двух изомеров; т. кип. 75—95°/3 *мм*; d_4^{20} 1,4690.

III. Фракция 2,5 г (48,0%) представляет другой изомер N-этилпиперидона (XIV). Т. кип. 98—100°/3 *мм*. n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 0,9252. MR_D найдено 76,71. Найдено %: N 5,93. 2,4-Динитрофенилгидразон; т. пл. 156—158° (из спирта). Найдено %: N 16,45, т. пл. пикрата 119° (из спирта); найдено %: N 11,55.

Из нейтрального экстракта перегнано 4,5 г исходного кетона (XIII). Т. кип. 87—90°/3 *мм*; n_D^{20} 1,4740.

Взаимодействие сероводорода с дивинилкетоном (XII). 4,7 г дивинилкетона (XIII) в 86 *мл* 9%-ного раствора сероводорода и 7 г

серной кислоты нагревались в закрытой ампуле в течение 40 часов на кипящей водяной бане. После соответствующей обработки получено 1,6 *г* (49,3%) тиокетона (XV) с т. кип. 113—115°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 1,0250; MR_D найдено 68,36, вычислено 67,41. Найдено %: S 13,30. $C_{13}H_{22}O_2S$. Вычислено %: S 13,22. С $FeCl_3$, как и с $NaNO_2$ на сульфгидриловую группу соответствующего окрашивания не дает. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 87° (из спирта). Найдено %: N 12,50; S 7,10. $C_{19}H_{26}N_4O_5S$. Вычислено %: N 13,26; S 7,58. Обратно получено 1,5 *г* непрореагировавшегося исходного кетона (XIII) с т. кип. 90—92°/5 *мм*; n_D^{20} 1,4710.

Окисление тиопиран-4-она (XV). К раствору 0,8 *г* тиопиран-4-она (XV) в 10 *мл* ацетона и 3 *мл* 10%-ной серной кислоты при охлаждении водой прибавлено 20 *мл* 4%-ного водного раствора перманганата калия. Двуокись марганца отфильтрована, промыта горячей водой. Продукт экстрагирован эфиром из фильтрата. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 0,5 *г* (55,5%) сульфона (XVI) в виде кристаллов; т. пл. 61—62° (из этилацетата). Найдено %: S 12,04. $C_{13}H_{22}O_4S$. Вычислено %: S 11,67. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 156° (из спирта). Найдено %: N 12,74. $C_{19}H_{26}N_4O_7S$. Вычислено %: N 12,33.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXIV. 3-ԷԹԻՆԻԼ-2, 2, 5, 5-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱՀԻԴՐՕՖՈՒՐԱՆ-3-ՈԼԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Լ. ԱՍՈՅԱՆ և Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Սինթեզված են 3-էթինիլտետրահիդրոֆուրան-3-ոլներ (II)։ Ուսումնասիրված է 3-էթինիլ-2,2,5,5-տետրամեթիլտետրահիդրոֆուրան-3-ոլի (II) դեհիդրատացումը և հիդրատացումը։ Կարբինոլը (II, $R=R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$) և ստացված ենինը (IX) կոնդենսված են ացետոնի հետ և ուսումնասիրված են ստացված միացությունների (IV, XI) փոխարկումները։

Դիվինիլկետոնը (XIII) էթիլամինի և ծծմբաջրածնի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով ստացված են պիպերիդոն (XIV) և թիոպիրանոն (XV)։

Սինթեզված բոլոր չհագեցած միացությունները հիդրված են և ստացված համապատասխան հագեցած միացությունները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 577 (1961).
2. *С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 95 (1964).
3. *С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Э. Л. Асоян,* Арм. хим. ж., 20, 438 (1967).
4. *И. Н. Назаров, И. В. Торгов,* ЖОХ, 19, 1766 (1949).
5. *И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова,* ЖОХ, 26, 87 (1956).