

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетиленов

Сообщение XX. Присоединение аминов и аммиака к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам и тетрагидро-4-тиопиранолам

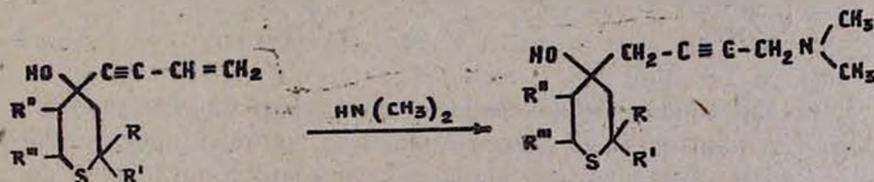
Ранее нами было установлено [1], что при нагревании винилацетиленовых пиперидолов с водными растворами аминов в закрытой металлической бомбе амины присоединяются к винилэтинильному радикалу в положении 1,4 с образованием алленовых аминокспиртов, которые в условиях опыта изомеризуются и дают соответствующие ацетиленовые аминопиперидолы.

В настоящей статье мы описываем реакцию присоединения аминов к винилацетиленовым спиртам, содержащим тетрагидротиопирановые и тетрагидропирановые кольца.

Аминоацетиленовые тетрагидротиопиранолы и тетрагидропиранолы могут явиться как активаторами вулканизации, так и хорошими исходными соединениями для синтеза самых разнообразных физиологически активных веществ.

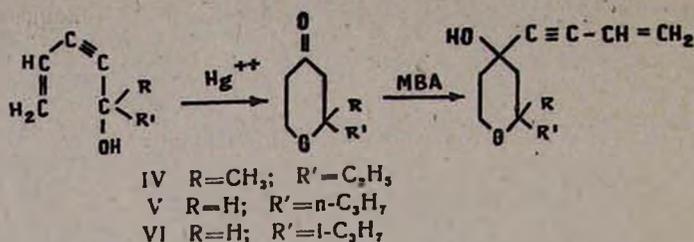
Исходные винилацетиленовые спирты синтезированы по методу Назарова [2].

Присоединение аминов к 4-винилэтинил-4-тетрагидротиопиранолам проводилось нагреванием смеси 25%-ного водного раствора диметиламина и винилацетиленовых тетрагидротиопиранолов в закрытой металлической бомбе на кипящей водяной бане в течение 30—35 часов. При этом образуются 4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-тетрагидро-4-тиопиранолы соответственно (I—III):

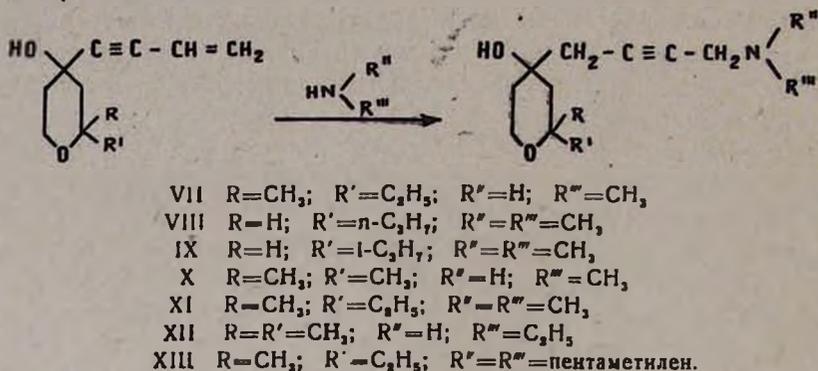


- I R=R'=CH₃; R''=R'''=H
 II R=R'=CH₃; R''=R'''=H
 III R=R''=R'''=CH₃; R'=H

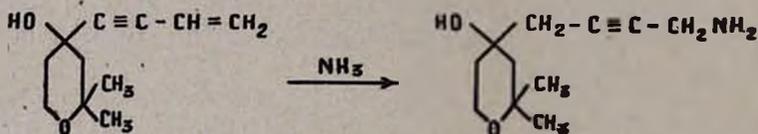
Аналогично протекает реакция присоединения аминов к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам. Винилацетиленовые пиранолы (IV-VI) получены путем конденсации винилацетилена с тетрагидро-4-пиранонами [3]. Последние в свою очередь получены гидратацией соответствующих винилацетиленовых спиртов в среде 7%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути:



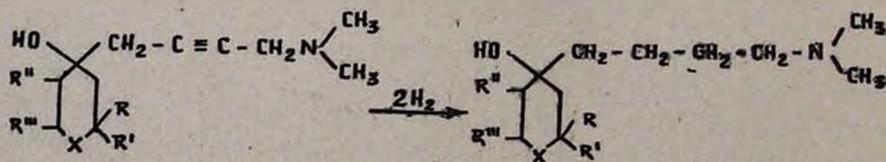
При нагревании водных растворов метил- и этиламиноов, а также диметиламина и пиперидина с вышеописанными 4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранолами получают соответствующие аминокетеновые пиранолы (VII—XIII):

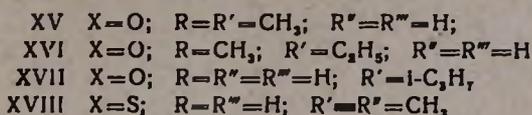


Присоединение аммиака к 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранолу протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию 4-(1'-амино-2'-бутинил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (XIV):



Синтезированные аминокетеновые тетрагидро-4-пиранолы, тетрагидро-4-тиопиранолы в среде этилового спирта в присутствии незначительного количества платинового катализатора поглощают по две молекулы водорода и превращаются в соответствующие предельные соединения (XV—XVIII):





При этом чувствуется запах диметиламина, по-видимому, в результате частичного расщепления образовавшегося предельного амина.

В случае гидрирования 4-(1'-амино-2'-бутирил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (XIV) расщепление этого амина идет до конца. В результате вместо ожидаемого аминопиранола выделен 4-бутил-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранол. Гидрирование тиопиранолов протекает трудно; по-видимому, происходит отравление катализатора.

Экспериментальная часть

Исходные 4-винилэтинилтетрагидро-4-тиопиранол и 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол синтезированы известным способом; константы совпали с литературными данными [2]. Синтез 2-пропил-, 2-изопропил- и 2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранолов осуществлен нами по методу Назарова—Фаворского—путем конденсации винилацетилена с соответствующими тетрагидро-4-пиранонами. Последние получают с намного большим выходом, чем указано в литературе [4]. Гидратация осуществлена по прописи [4], но прибавлено больше катализатора, например, 10—15 г $HgSO_4$ на 100 г карбинола.

2-Метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол (IV). В литровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещено 500 мл сухого эфира, 150 г порошкообразного едкого кали, затем при охлаждении ($-2, -5^\circ$) и непрерывном перемешивании постепенно внесено 100 г винилацетилена и 140 г 2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранона в течение 3 часов. Перемешивание продолжалось еще 4 часа. Реакционная масса промыта 200 мл воды, отделен эфирный слой, водный слой экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты соединены, нейтрализованы 8%-ной соляной кислотой и высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 108 г 2-метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранола. Т. кип. $114-116^\circ$ при 3 мм; n_D^{20} 1,5058; d_4^{20} 0,9999. MR_D найдено 57,62, вычислено 56,11.

Найдено %: С 74,50; 74,61; Н 9,58; 9,63

$C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 74,22; Н 9,20.

2-Пропил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол (V). Синтез осуществлен аналогично вышеописанному. Из 25 г 2-пропилтетрагидро-4-пиранона в растворе 150 мл сухого эфира и 15 г порошкообразного едкого кали получено 26 г 2-пропил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранола. Т. кип. 109° при 2 мм; n_D^{20} 1,4994, d_4^{20} 0,9863. MR_D найдено 57,79, вычислено 56,11.

Найдено %: С 74,39; 74,29; Н 9,50; 9,59
 $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,22; Н 9,20.

2-Изопропил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол (VI). Аналогично из 25 г 2-изопропилтетрагидро-4-пиранона в растворе 150 мл сухого эфира и 15 г порошкообразного едкого кали получено 25 г 2-изопропил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранола. Т. кип. 109—110° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,5008; d_4^{20} 0,9864. MR_D найдено 57,92, вычислено 56,11.

Найдено %: С 74,17; 74,63; Н 9,53; 9,45.
 $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,22; Н 9,20.

Синтез аминокетиленовых 4-тетрагидротиопиранолов и 4-тетрагидропиранолов. Смесь винилацетиленового тетрагидротиопиранола и водного раствора соответствующего амина нагрета в запаянной ампуле в течение 30—35 часов на кипящей водяной бане. Избыток амина удален в слабом вакууме на водяной бане при 45°. Раствор подкислен соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Из водного раствора солей органические основания высалены поташом, экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и перегнаны в вакууме. Аминокетиленовые пиранолы синтезированы аналогично вышеописанному.

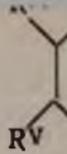
Константы полученных аминокетиленовых спиртов приведены в таблице.

4-(1'-Аминобутинил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранол (XIV). Смесь 0,1 моля 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранола и 0,7 моля водного раствора аммиака нагревалась в закрытой металлической бомбе на кипящей водяной бане в течение 40 часов. Избыток аммиака удален в слабом вакууме, остаток нейтрализован соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, водный слой высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 9 г 4-(1'-аминобутинил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола. Т. кип. 112° при 1 мм; n_D^{20} 1,5048; d_4^{20} 1,0552. MR_D найдено 55,35, вычислено 55,39.

Найдено %: N 7,75; 7,68
 $C_{11}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 7,10.

Гидрирование 4-(1'-диметиламинобутинил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола [5]. 3 г гидрировалось в присутствии платинового катализатора в 10 мл абсолютного спирта. Поглощено теоретическое количество водорода, требующееся для одной тройной связи. Получено 2,5 г 4-(1'-диметиламинобутил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (XV). Т. кип. 123—125° при 2 мм; n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 0,9660. MR_D найдено 66,50, вычислено 67,14.

Найдено %: N 6,41 6,14
 $C_{12}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 6,11.



X	R	RI	RII	RIII	RIV	RV	К-во исх. вещества	
							винил-ацет. карб. в г	амин 25%-ный в мл
O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	13	65
.	.	C ₂ H ₅	13	50
.	.	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	.	.	15	60
.	CH ₃	CH ₃	20	80
.	(CH ₂) ₆	19	60
S	CH ₃	CH ₃	.	CH ₃	.	.	15	80
.	.	.	H	.	CH ₃	.	20*	100
.	15**	80
.	CH ₃	10	50
O	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	7	40
.	CH ₃	CH ₃	H	изо-C ₂ H ₇	.	.	20	80
.	.	.	.	изо-C ₂ H ₇	.	.	20	80

* Из кристаллического карбинола.

** Из жидкого карбинола.



Время нагрев. в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ на N в %	
						найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
27	40	126—128	2—3	1,5115	1,0230	63,01	60,18	5,94 6,01	6,54
30	39	133—135	2	1,5072	1,0071	65,37	64,70	5,89 5,96	6,22
30	41	135—138	4	1,5095	1,0246	68,86	64,70	6,06 6,22	6,07
30	83	135—136	2	1,4981	1,0026	69,88	69,76	6,28 6,37	5,85
20	43	165—167	2	1,5128	—	—	—	4,92 4,95	5,01
38	49	144—145	5	1,5085	1,0295	69,61	71,18	5,58 5,84	5,83
38	51	147—148	2	1,5308	1,0250	72,71	71,18	6,32 6,25	5,83
39	54	137—140	1,5	1,5265	1,0275	71,49	71,18	5,82 6,03	5,83
35	53	137—139	2	1,5138	—	—	—	6,07 6,02	5,45
30	26	137—138	3	1,5000	1,0049	69,95	69,32	5,55 5,48	5,85
31	75	127	2	1,4985	1,9883	70,96	69,76	6,16 6,20	5,85
32	78	126—128	2	1,4930	1,9848	70,52	69,76	6,25 5,90	5,85

Гидрирование 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранола (XI). 2,5 г 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранола гидрировалось в растворе 10 мл спирта. Получено 2 г 4-(1'-диметиламинобутил)-2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранола (XVI). Т. кип. 128—131° при 4 мм; n_D^{20} 1,4756; d_4^{20} 0,9646. MR_D найдено 71,06, вычислено 71,76.

Найдено %: N 5,10; 5,11

$C_{14}H_{20}O_2N$. Вычислено %: N 5,76.

Гидрирование 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2,5-диметилтетрагидро-4-тиопиранола (II). 2 г 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2,5-диметилтетрагидро-4-тиопиранола (т. кип. 147—148° при 2 мм; n_D^{20} 1,5308) гидрировалось аналогично вышеописанному. Поглощено рассчитанное количество водорода. Получено 1,5 г 4-(1'-диметиламинобутил)-2,5-диметилтетрагидро-4-тиопиранола (XVIII). Т. кип. 140° при 5 мм; n_D^{20} 1,5114.

Найдено %: N 5,72; 5,81

$C_{13}H_{27}SNO$. Вычислено %: N 5,71.

Гидрирование 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2-изопропилтетрагидро-4-пиранола (IX). 2,5 г 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2-изопропилтетрагидро-4-пиранола гидрировалось аналогично вышеописанному. Поглощено 0,5 л водорода. По теории требуется 0,47 л. Получено 1,8 г 4-(1'-диметиламинобутил)-2-изопропилтетрагидро-4-пиранола (XVII). Т. кип. 126° при 3 мм; n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 0,9447. MR_D найдено 72,08, вычислено 71,76.

Найдено %: N 5,58; 5,46

$C_{14}H_{20}O_2N$. Вычислено %: N 5,76.

Гидрирование 4-(1'-аминобутирил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (XIV). 6 г 4-(1'-аминобутирил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (т. кип. 112° при 1 мм; n_D^{20} 1,5048) гидрировалось аналогично вышеописанному.

Получено 4 г 4-бутил-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола с т. кип. 95° при 5 мм; n_D^{20} 1,4662 [6].

В ы в о д ы

1. Показано, что при нагревании смеси водных растворов аминов и винилацетиленовых тетрагидро-4-пиранолов, тетрагидро-4-тиопиранолов в металлической бомбе происходит присоединение аминов к винилэтинильному радикалу и образуются 4-(1'-алкиламино-2'-бутирил)-тетрагидро-4-пиранолы, 4-(1'-диметиламино-2'-бутирил)-тетрагидро-4-тиопиранолы соответственно.

2. Установлено, что аммиак также способен к присоединению к винилацетиленовым спиртам, в частности к 2,2-диметил-4-винилэтинил-

4-пиранолу. При этом образуется 4-(1'-амино-2'-бутинил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранол.

3. Показано, что описанные аминопиранолы и тиопиранолы в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора гидрируются; при этом получают предельные аминопиранолы и тиопиранолы. При гидрировании 4-(1'-амино-2'-бутинил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола происходит расщепление амина до конца, и вместо ожидаемого предельного аминопиранола получается 4-бутил-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранол.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1959

Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Հ. Բաղանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XX. Ամինների և ամոնիակի միացումը վինիլացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլների և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլների

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հաղորդման մեջ [1] մենք ցույց էինք տվել, որ ամինները հեշտութվամբ միանում են վինիլացետիլենային-4-պիպերիդոլներին, առաջացնելով ացետիլենային ամինապիպերիդոլները:

Ներկա աշխատանքով նպատակ էր դրված ուսումնասիրել ամինների ու տետրահիդրո-4-պիրանոլների և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլների փոխազդեցության ռեակցիան:

Պարզվեց, որ ինչպես առաջնային, նույնպես և երկրորդային ամինների ջրային լուծույթների ու համապատասխան տետրահիդրո-4-պիրանոլների կամ տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլների խառնուրդը փակ բալոնում (ամպուլում) եռացող ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելիս 40—80 °/0 ելքերով առաջացնում է համապատասխան ամինացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլներ (VII, VIII, IX) և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլներ (I, II, III):

Ցույց է տրված, որ ամոնիակը ևս միանում է վինիլացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլներին: Այսպես, ամոնիակի ջրային լուծույթի և 2,2-մեթիլ-4-վինիլէթինիլտետրահիդրո-4-պիրանոլի խառնուրդը փակ ամպուլում տաքացնելիս ստացվում է համապատասխան ամինտետրահիդրո-4-պիրանոլ (X):

Պարզվել է, որ երկրորդային վինիլացետիլենային կարբինոլները, ինչպես նաև մեթիլէթիլվինիլէթինիլ կարբինոլը, երկարժեք սնդիկի ներկայութվամբ 70%-անոց ծծմբական թթվում տաքացնելիս, դիմեթիլվինիլէթինիլ կարբինոլի նման [3] առաջացնում են տետրահիդրո-4-պիրանոլներ: Չոր եթերում կալիումի հիդրօքսիդի փոշու ներկայութվամբ վինիլացետիլենի հետ վերջիններիս կոնդենսումով ստացվում են վինիլացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլներ (IV, V, VI):

Վերը նկարագրված ամինաացետիլենալին տետրահիդրո-4-պիրանոլները և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլները պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի երկու մոլեկուլ և առաջացնում համապատասխան հազեցած ամինատետրահիդրո-4-պիրանոլներ և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 37, 367 (1959).
2. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гуревич, ЖОХ 20, 376 (1950); 18, 2148, 2164 (1949).
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129; И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. П. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 50.
4. И. Н. Назаров, И. И. Зарвцкая, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 200.
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 337 (1957).
6. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948).