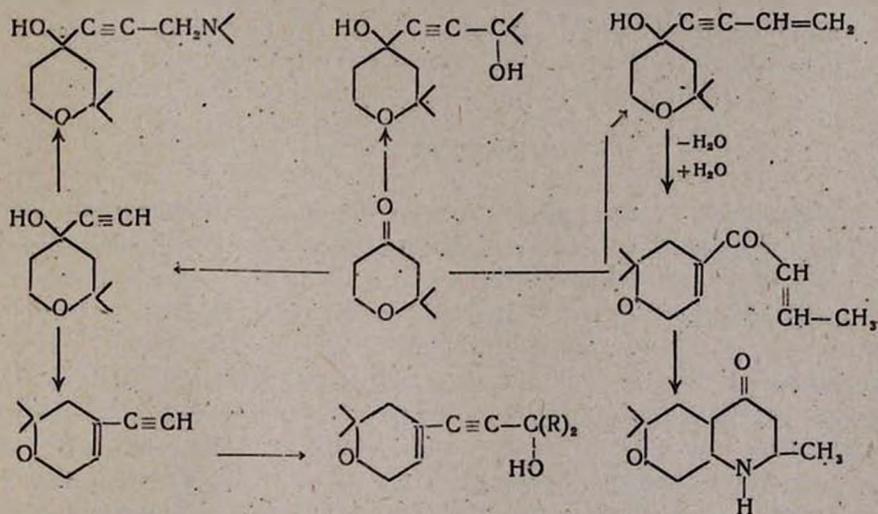


С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и Л. Г. Григорян

Химия винилацетилена

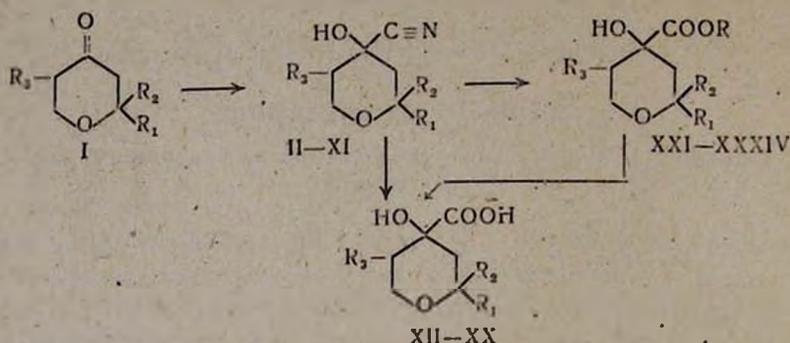
Сообщение XLII. Синтез 4-окситетрагидропиран-4-карбоновых кислот и их эфиров

В нашей лаборатории систематически проводятся исследования, посвященные разнообразным превращениям тетрагидропиран-4-онов. Было показано, что эти пираноны легко конденсируются с ацетиленом [1] и винилацетиленом [2] с образованием соответствующих тетрагидропиранолов. Путем превращений винилацетиленовых тетрагидропиранолов получается новый ряд бициклических соединений с разными гетероатомами в цикле [3—5]. Аминометилированием 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола получены аминокетиленовые тетрагидропиранолы [6]:



Проведенные исследования намечают новые возможности использования ацетилена для синтеза разнообразных и труднодоступных соединений гетероциклического ряда, что, несомненно, будет способствовать дальнейшему развитию работ в области изыскания новых биологически активных веществ. С целью изыскания новых синтетических возможностей в данной области в настоящей работе ставилась задача изучения возможности получения оксикарбоновых кислот тетрагидропиранового ряда. Синтез последних осуществлен конденсацией синильной кислоты с тетрагидропиран-4-онами (I) известным способом [7, 8]; при этом с хорошими выходами получены 4-циантетрагидропиран-4-олы (II—XI).

При нагревании смеси оксинитрилов с дымящей соляной кислотой в течение 4—6 часов при 70—80° гидролизом нитрилов образуются оксикарбоновые кислоты тетрагидропиранового ряда (XII—XX):



Реакция алкоголиза вышеуказанных нитрилов протекает гладко при насыщении спиртового раствора соответствующего нитрила хлористым водородом; при этом получают эфиры ожидаемых кислот (XXI—XXXIV). Нагреванием смеси этилового эфира 2-изопропил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XXXI) с раствором щелочи получена оксикарбоновая кислота (XV), идентичная кислоте, получающейся при гидролизе соответствующего оксинитрила (V).

Экспериментальная часть

Исходные тетрагидропиран-4-оны (I) получены известным способом: циклогидратацией соответствующих винилэтинилкарбинолов [9].

2,2-Диэтилтетрагидропиран-4-он. Смесь 50 г диэтилвинилэтинилкарбинола, 250 мл 7%-ной серной кислоты и 10 г сернокислой ртути при интенсивном перемешивании нагревалась при 75—80° в течение 12 часов. При этом по порциям прибавлено еще 10 г сернокислой ртути. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 21,5 г (38,4%) 2,2-диэтилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 74° при 3 мм. n_D^{20} 1,4578; d_4^{20} 0,9807. M_{RD} найдено 43,12, вычислено 43,21.

Найдено %: С 69,58; Н 10,12

$C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 10,25.

Семикарбазон, т. пл. 155° (из спирта).

Найдено %: N 17,36

$C_{15}H_{20}O_3N_4$. Вычислено %: N 16,86.

2-Метил-2-бутилтетрагидропиран-4-он. Из 50 г метилбутилвинилэтинилкарбинола с 250 мл 7%-ной серной кислоты и 35 г серно-

кислой ртути вышеописанным методом получено 17,1 г (30%) 2-метил-2-бутилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 79° при 2 мм, n_D^{20} 1,4568; d_4^{20} 0,9649. MR_D найдено 47,17, вычислено 47,73.

Найдено %: С 70,67; Н 10,60

$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 70,59; Н 10,58.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 112—113° (из спирта).

Найдено %: N 16,35

$C_{10}H_{22}O_5N_4$. Вычислено %: N 15,71.

2-Изобутилтетрагидропиран-4-он. Смесь 100 г изобутилвинилэтинилкарбинола, 300 мл 7%-ной серной кислоты, 20 г сернокислой ртути нагревалась в течение 24 часов при 80—85°. За это время прибавлено еще 20 г сернокислой ртути. Смесь обработана вышеописанным методом. Получено 57 г (50,4%) 2-изобутилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 84° при 10 мм, n_D^{20} 1,4552; d_4^{20} 0,9603. MR_D найдено 44,02, вычислено 44,08.

Найдено %: С 68,90; Н 10,00

$C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,19; Н 10,22.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 95° (из спирта):

Найдено %: N 16,36

$C_{13}H_{20}O_5N_4$. Вычислено %: N 16,66.

Получение оксинитрилов тетрагидропиранового ряда (II—XI).

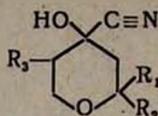
Все опыты проделаны аналогично описанным ниже. Конденсация тетрагидропиран-4-онов с синильной кислотой проведена двумя способами:

а) В закрытой системе при постоянном перемешивании к смеси, состоящей из 20 мл воды, 5 г (0,1 моля) цианистого натрия и 10 г (0,1 моля) тетрагидропиран-4-она, в течение 6—10 часов из капельной воронки прибавлено 30 г 30%-ного раствора серной кислоты; температура реакции поддерживалась в пределах 15—20°. Реакция заканчивалась в течение 10—15 часов. Затем образовавшийся маслянистый слой отделялся и к нему прибавлялся эфирный экстракт водного слоя. Эфирный раствор высушивался сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

б) К смеси тетрагидропиран-4-она (0,1 моля) и 40%-ного раствора бисульфита натрия (40 г) при охлаждении льдом и интенсивном перемешивании в течение 2—3 часов прибавлялся водный раствор цианистого натрия (0,1 моля). Перемешивание продолжалось еще 2 часа. Остальная обработка аналогична предыдущей.

Получение оксикарбоновых кислот (XII—XX). Смесь 4,5 г (0,031 моля) 2-метил-4-циантетрагидропиран-4-ола и 13 мл дымящей соляной кислоты нагревалась при 80—85° на водяной бане в течение 4—5 часов. После охлаждения реакционная масса экстрагирована

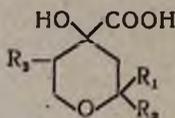
Таблица 1



№№ п/п	R ₁	R ₂	R ₃	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N в %	
								найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено
II	H	H	H	55,9	*	—	—	—	—	10,88	11,02
III	CH ₃	C ₂ H ₅	H	50,2	124—126/3	1,4590	1,0410	44,48	44,55	8,19	8,28
IV	H	C ₂ H ₇	H	54,6	115—116/2	1,4552	1,0362	44,55	44,55	8,35	8,28
V	H	изо-C ₂ H ₇	H	62,5	120—121/3	1,4565	1,0372	44,39	44,55	8,23	8,28
VI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	52,5	121—122/2	1,4610	1,0292	48,81	49,17	7,29	7,64
VII	H	изо-C ₄ H ₉	H	46,0	125—126/2	1,4648	1,0172	49,77	49,17	8,01	7,64
VIII	CH ₃	C ₄ H ₉	H	50,5	129—130/2	1,4670	1,0132	54,00	53,78	7,28	7,10
IX	CH ₃	CH ₃	CH ₃	64,6	117—118/8	1,4680	1,0502	44,88	44,55	8,66	8,28
X	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	57,2	118—119/1	1,4685	1,0157	48,35	49,16	8,00	7,64
XI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	56,0	129/2	1,4745	1,0232	53,70	53,78	7,20	7,10

* Т. пл. 46° (из бензола).

Таблица 2

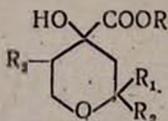


№№ п/п	R ₁	R ₂	R ₃	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	С в %		Н в %	
						найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено
XII	H	CH ₃	H	73,2	126/3	52,30	52,50	7,75	7,50
XIII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	62,9	138/3	58,01	57,44	8,84	8,51
XIV	H	C ₂ H ₇	H	53,28	153/3	57,56	57,44	8,52	8,51
XV	H	изо-C ₂ H ₇	H	67,7	145—146/2	57,70	57,44	8,61	8,51
XVI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	54,7	156/2	59,51	59,40	8,67	8,91
XVII	H	изо-C ₄ H ₉	H	63,6	148/1*	59,36	59,40	8,93	8,95
XVIII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	45,4	140—141/1	58,04	57,5	8,11	8,56
XIX	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	57,2	149—150/2	59,46	59,40	9,12	8,91
XX	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	48,9	155—156/2	61,1	61,68	9,26	9,44

* Т. пл. 110—111° (из бензола).

№.№ п/п	R	R ₁	R ₂	R ₃	Выход в %
XXI	CH ₃	H	CH ₃	H	56,4
XXII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	62,7
XXIII	CH ₃	H	C ₂ H ₇	H	55,8
XXIV	CH ₃	H	ИЗО-C ₃ H ₇	H	55,8
XXV	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	51,6
XXVI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	51,07
XXVII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	50,8
XXVIII	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	66,6

Таблица 3



Т. кип. в °С/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	$M_R D$		С в %		Н в %	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
76/3	1,455С	1,1502	41,40	41,77	54,69	55,10	8,36	8,04
94—95/2	1,4598	1,0812	51,20	51,00	60,20	59,40	9,22	8,92
104—105/3	1,4600	1,0742	51,40	51,00	59,56	59,40	9,19	8,92
98—99/2	1,4620	1,0742	51,82	51,00	59,71	59,40	9,0	8,92
100—101/2	1,4640	1,0622	56,14	55,62	61,21	61,11	9,26	9,26
96—97/3	1,4696	1,0872	51,80	51,00	64,70	64,37	9,00	8,91
99—100/3	1,4660	1,0662	56,15	55,62	66,00	65,74	9,48	9,21
91/3	1,4518	1,0792	46,77	46,38	57,90	57,44	8,65	8,51
98/2	1,4520	1,0532	55,20	55,62	61,20	61,11	9,07	9,26
109/3	1,4540	1,0342	56,33	55,62	61,40	61,11	9,54	9,26
111—112/3	1,4520	1,0322	56,45	55,62	61,50	61,11	9,55	9,26
115—116/3	1,4548	1,0482	59,54	60,23	63,08	62,62	10,0	9,56
101—102/3	1,4600	1,0562	56,02	55,62	60,1	59,52	9,21	9,26
105—106/3	1,4610	1,0372	60,88	60,24	62,10	62,62	8,95	9,13

эфиром, потом разбавлена 10 мл воды и снова экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт насыщенным раствором соли, водой, высушен сульфатом магния. После удаления эфира продукт реакции перегнан в вакууме. Так же получались и остальные кислоты. Константы синтезированных веществ приведены в таблице 2. Полученные оксикарбоновые кислоты в основном густые вещества, которые при стоянии в эксикаторе не кристаллизуются.

Получение эфиров оксикарбоновых кислот (XXI—XXXIV). Через раствор 5 г (0,35 моля) 2-метил-4-циантетрагидропиран-4-ола в 5 мл сухого метанола при охлаждении смесью льда и соли (-10°) в течение 4 часов пропускался ток сухого хлористого водорода. Затем при охлаждении в течение 15 минут прибавлено 30 мл воды. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Водный раствор нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты соединены, промыты водой и высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Так же получались остальные эфиры, константы которых приведены в таблице 3.

2-Изопропил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновая кислота (XV). Смесью 1 г едкого кали, 5 мл абсолютного этилового спирта и 2 г этилового эфира 2-изопропил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XXXI) нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения реакционная масса нейтрализована соляной кислотой. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 1,1 г 2-изопропил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XV), которая представляет собой густую жидкость с т. кип. $145-147^{\circ}$ при 1 мм.

В ы в о д ы

Конденсацией тетрагидропиран-4-онов с синильной кислотой синтезированы 4-циантетрагидропиран-4-олы (I—XI). Путем алкоголиза и гидролиза последних получены соответственно 4-окситетрагидропиран-4-карбоновые кислоты (XII—XX) и их сложные эфиры (XXI—XXXIV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1963

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ճամագործյան և Լ. Գ. Գրիգորյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XLII: 4-Օբսիտեարահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթուների և նրանց էսթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Մեր լաբորատորիայում վերջին մի շարք տարիների ընթացքում ուսումնասիրվել են տետրահիդրոպիրան-4-ոնների դանազան փոխարկումները:

Այս աշխատանքում տետրահիդրոպիրան-4-ոնները կոնդենսվել են կապտաթթվի հետ և ստացվել են 4-ցիանտետրահիդրոպիրան-4-ոլներ (I—XI), որոնք ծխացող աղաթթվի հետ 70—80° տաքացնելիս, 4—6 ժամում ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով տետրահիդրոպիրանային շարքի օքսիկարբոնաթթուներ (XII—XX): Այս թթուների էսթերները (XXI—XXXIV) ստացվել են համապատասխան ցիանպիրանոլների ալկոհոլիզի ռեակցիայով: 2-իզոպրոպիլ-4-օքսիտետրահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթվի էթիլային էսթերը (XXXI) հիմնային լածուլթի հետ տաքացնելով, ստացվել է օքսիկարբոնաթթու, որը նուսական է համապատասխան օքսիտիրիլի (V) հիդրոլիզով ստացվող թթվի (XV) հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 19, 1766 (1949).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948).
3. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1951).
4. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 22, 1412 (1952).
5. И. Н. Назаров, Л. И. Иванова, ЖОХ 26, 78 (1956).
6. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 353 (1962).
7. С. А. Вартамян, Р. С. Гюли-Кевхян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 7, 45 (1954).
8. И. Н. Назаров, Б. В. Унковский, ЖОХ 28, 3181 (1956).
9. И. Н. Назаров, Усп. хим. 18, 377 (1949); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Норабян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 199 (1963).