

С. А. Вартанян и Ш. Л. Шагбатян

### Химия винилацетиленов

#### XLVI. Синтез и превращения новых винилацетиленовых спиртов с дигидропирановым кольцом

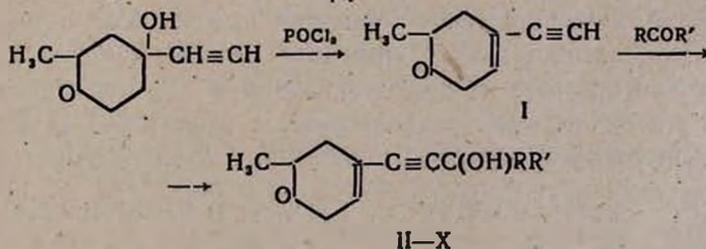
В предыдущих сообщениях был описан способ получения винилацетиленовых спиртов с двузамещенной винильной группой, где винильная группа находилась в шестичленном гетероциклическом кольце [1]. Целью дальнейшего исследования мы поставили изучение синтеза и превращений таких винилацетиленовых спиртов, в которых винильная группа находилась бы в метилдигидропирановом кольце. Изомеризация таких карбинолов даст возможность синтезировать неизвестные дивинилкетоны, из которых можно получить новые бициклические соединения.

Исходное ениновое соединение—6-метил- $\Delta^{3,4}$ -тетрагидропиренил-ацетилен (I) синтезировалось конденсацией ацетиленов с 2-метилтетрагидропиран-4-оном под давлением ацетиленов [2] с последующей дегидратацией с помощью хлорокиси фосфора в растворе пиридина [1].

Положение двойной связи в енине установлено по аналогии с 4-винилэтинилтетрагидропиран-4-олом [3,4].

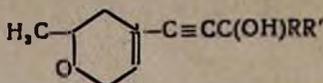
Оказалось, что енин (I) аналогично ранее полученным нами енинам [1] не конденсируется с кетонами по методу Назарова—Фаворского.

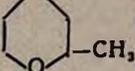
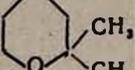
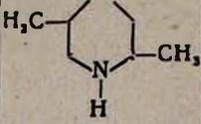
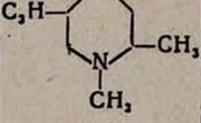
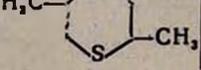
Однако эта реакция протекает гладко в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя и приводит к получению ожидаемых карбинолов (II—X) (табл. 1):



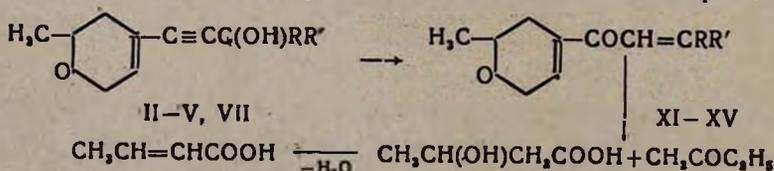
Таким путем енин (I) конденсировался с ацетоном, метилэтилкетонам, диэтилкетонам, циклогексаноном, 2-метилтетрагидропиран-4-оном, 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном, 2,5-диметил-4-пиперидоном, 1,2,5-триметил-4-пиперидоном и 2,5-диметилтетрагидротриопиран-4-оном.

Под влиянием серноокислой ртути в растворе метанола карбинолы (II—V, VII) подобно другим винилэтинилкарбинолам [5] легко изомеризуются в соответствующие дивинилкетоны (XI—XV) (табл. 2).



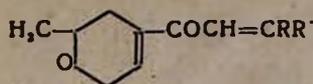
№№	R	R'	выход в %	Т. кип. в °С/мм	А н а л и з в %							
					най д е н о				в ы ч и с л е н о			
					С	Н	Н	С	С	Н	Н	С
II	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50	110/3,5	73,61	8,99	—	—	73,33	8,88	—	—
III	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	104—105/2	74,20	9,39	—	—	74,22	9,27	—	—
IV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81	113—114/2	75,00	9,50	—	—	75,00	9,61	—	—
V		—	77	145—146/2,5	75,91	9,06	—	—	76,36	9,09	—	—
VI		—	38	165/2	71,58	8,22	—	—	71,18	8,47	—	—
VII		—	32	158—159/2	72,15	8,50	—	—	72,00	8,80	—	—
VIII		—	52	164—165/4	—	—	6,11	—	—	—	5,62	—
IX		—	72	170/3	—	—	5,28	—	—	—	5,32	—
X		—	45	175/2	—	—	—	11,68	—	—	—	12,03

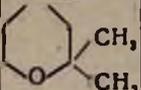
Строение дивинилкетонів доказано окисленням кетона (XII) с помощью перманганата калия. При этом выделены метилэтилкетон и β-оксимасляная кислота, которая под влиянием 5%-ной серной кислоты отщепляет молекулы воды и превращается в кротоновую кислоту, не давшую депрессии температуры плавления с известным образцом:

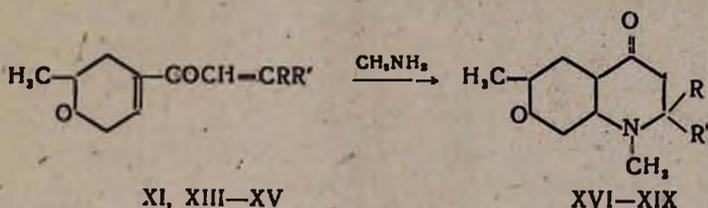


При нагревании дивинилкетонів (XI, XIII—XV) с водным раствором метиламина с высоким выходом образуются бициклические 4-пиперидоны (XVI—XIX) (табл. 3), содержащие наряду с пиперидоновым также и тетрагидропирановый цикл:

Таблица 2



№№	R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ в %			
							найдено	вычислено	найдено		вычислено	
									C	H	C	H
XI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85,7	93—94/2	1,5060	1,0104	52,97	51,51	72,79	9,21	73,33	8,88
XII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	120—121/7	1,5050	0,9999	57,55	56,13	74,52	9,41	74,22	9,27
XIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	119—120/2	1,5035	0,9789	62,80	60,70	75,25	9,81	75,00	9,61
XIV		—	50	150—151/3	1,5228	1,0384	64,72	63,20	75,90	9,98	76,36	9,09
XV		—	66	145—146/1,5	—	—	—	—	71,34	8,71	72,00	8,80



Интересно отметить, что бициклические 4-пиперидоны (XVI, XVII) имеют две формы стереоизомеров (кристаллические и жидкие), которые отделены и охарактеризованы.

С целью получения из одной стереоформы другой формы из пикрата кристаллической формы пиперидона (XVII) обратно получен амин, который оказался жидким; его пикрат не был идентичен с пикратом уже известных обеих форм, что свидетельствует о существовании третьей изомерной формы пиперидона (XVIII).

В случае пиперидонов (XVIII и XIX) нам не удалось выделить отдельных стереоформ.

При нагревании карбинола (IX) в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути происходит гидратация тройной связи с образованием  $\alpha$ -кетола (XX):

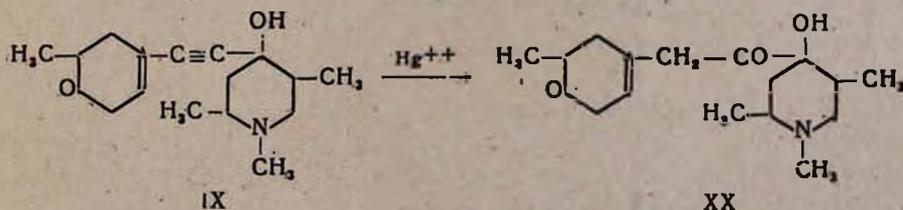
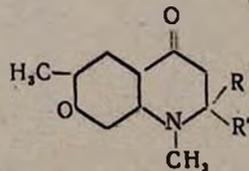


Таблица 3



№№	R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %		Пикрат		Т. пл. в °С
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
XVI	CH <sub>3</sub> * **	CH <sub>3</sub>	52,65 35	110/2	1,4960	1,0152	60,72	58,81	6,18	6,63	13,22	12,73	170
									7,21	6,64	12,60	12,73	162
XVII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> * **	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66,6 30	144/4	1,4955	1,0252	66,99	67,57	5,84	5,85	11,49	11,94	212
									5,94	5,85	12,17	11,54	148
XVIII		—	44	145—146/1,5	—	—	—	—	6,05	5,57	11,87	11,66	178
XIX		—	47	155/2	—	—	—	—	3,23	3,78	—	—	—

\* Жидкий изомер.

\*\* Кристаллический изомер XVI, т. пл. 76°; XVII, т. пл. 91—92°.

## Экспериментальная часть

Все опыты проводились в трехтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Исходный ацетиленовый карбинол синтезировался известным способом под давлением ацетилена [2] с 80%-ным выходом. Т. кип. 70° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4775;  $d_4^{20}$  1,0425.  $MR_D$  найдено 37,98; вычислено 38,11.

Найдено %: С 68,21; Н 8,22.

$C_8H_{12}O_2$ . Вычислено %: С 68,57; Н 8,57.

*Дегидратация 2-метил-4-этирилтетрагидро-4-пиранола.* В круглодонную колбу помещалось 80 г (0,57 моля) ацетиленового карбинола, растворенного в 103 мл пиридина. Затем через капельную воронку добавлялся раствор 40 мл  $POCl_3$  в 40 мл пиридина с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 105—110°. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане при интенсивном перемешивании в течение 40 минут, затем охлаждалась до комнатной температуры, после чего в нее погружались куски льда и пиридин нейтрализовался 17%-ной (231 мл) серной кислотой. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром, экстракт нейтрализовался содой и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получен 41 г (выход 59%) енина (I). Т. кип. 75—76°/25 мм;  $n_D^{20}$  1,4890;  $d_4^{20}$  0,9766.  $MR_D$  найдено 36,05; вычислено 36,11.

Найдено %: С 78,22; Н 8,01

$C_8H_{10}O$ . Вычислено %: С 78,79; Н 8,27.

*Синтез винилацетиленовых спиртов.* В колбу помещалось 3 г едкого кали и при интенсивном перемешивании добавлялось по каплям 4,5 г енина (I) при 0—2°. Затем при комнатной температуре смесь перемешивалась 1,5 часа, после чего медленно нагревалась до 70° и постепенно охлаждалась; при этом реакционная смесь загустевала. К содержимому колбы добавлялось по каплям 5 г ацетона при —8°; смесь оставлялась на ночь, затем гидролизовалась водой, экстрагировалась эфиром, экстракт нейтрализовался разбавленной серной кислотой и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 5 г карбинола (II).

Остальные карбинолы получались тем же способом (константы см. в табл. 1). Все они представляют собой густые жидкости, не кристаллизующиеся при стоянии.

*Изомеризация карбинолов.* В колбу помещались 5 г карбинола (III), 20 мл метилового спирта, 0,2 г сульфата ртути, и смесь перемешивалась при 50° в течение 2 часов. За час до окончания реакции добавлялось еще 0,1 г сульфата ртути. Основная часть метилового спирта отгонялась в легком вакууме. Затем добавлялось немного

воды. Смесь эксгратировалась эфиром, экстракт нейтрализовался поташом и высушивался сульфатом магния.

После удаления эфира осгатак перегонялся в вакууме. Получено 4 г дивинилкетона (XII). Остальные дивинилкетоны получены тем же способом (константы см. в табл. 2).

*Гидратация карбинола (IX).* В колбу помещалось 4,5 г карбинола, 100 мл 10%-ной серной кислоты и 2 г сульфата ртути. Смесь перемешивалась в течение 4 часов при 65—70°. Затем перемешивание продолжалось еще 4 часа при 85°.

Реакционная смесь высаливалась поташом, эксгратировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 3 г (выход 62,9%)  $\alpha$ -кетола (XX) который представляет собой густую светло-желтую жидкость с аммиачным запахом. Т. кип. 166° при 2,5 мм.

Найдено %: N 5,23  
 $C_{16}H_{27}NO_3$ . Вычислено %: N 4,94.

*Пикрат*, т. пл. 181° (из спирта).  
 Найдено %: N 11,04  
 $C_{23}H_{30}N_4O_{10}$ . Вычислено %: N 10,98.

*1,6-Диметил-2,2-диэтил-7-окса-4-кетодекагидрохиолин (XVII).* К 4 г дивинилкетона (XIII) добавлялось 30 мл воды, смесь при охлаждении насыщалась 20 г мегиламина. Колба герметически закрывалась и при 80° нагревалась в течение 12 часов; при этом кетон полностью растворялся. Смесь охлаждалась до комнатной температуры и подкислялась соляной кислотой до кислой реакции.

После соотвествующей обработки установлено отсутствие нейтральных продуктов. Водный раствор органических оснований высаливался поташом, эксгратировался эфиром и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира осгатак перегонялся в вакууме. 1,6-Диметил-2,2-диэтил-7-окса-4-кетохинолины (XVI, XVII) при стоянии частично кристаллизуются; путем отжатия кристаллов и промывания эфиром выделялись кристаллические изомеры. Жидкие изомеры перегонялись в вакууме. Константы стереоизомерных пиперидонов приведены в таблице 3.

К 0,5 г пикрата кристаллического изомера пиперидона (XVII) с т. кип. 148° добавлено 5 мл насыщенного раствора поташа, и смесь нагревалась при 80° 15 минут. Затем реакционная смесь охлаждена и многократно эксгратирована эфиром. После отгонки эфира в колбе осталось около 0,3 г жидкого амина, пикрат которого при 150° чернеет, а при 258° сильно взрывается.

Найдено %: N 11,94  
 $C_{20}H_{23}N_4O_8$ . Вычислено %: N 12,03.

*Окисление дивинилкетона (XII).* 3,5 г дивинилкетона (XII) смешано с 30 мл воды, при перемешивании в течение одного часа до-

бавлено 5 г измельченного перманганата калия при 5—7°. На следующий день двуокись марганца отфильтрована и многократно промыта горячей водой.

Водный раствор экстрагирован эфиром для извлечения нейтральных продуктов. Водный раствор солей органических кислот упарен на водяной бане досуха. Остаток солей подкислен 4 мл концентрированной соляной кислоты и тщательно экстрагирован эфиром. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 0,2 г оксимасляной кислоты с т. кип. 105°/5 мм. К последней прибавлено 5 мл 5%-ной серной кислоты. После перегонки сначала при нормальном давлении, а затем в вакууме получена кротоновая кислота с т. пл. 70°.

Из нейтральных продуктов реакции выделен метилэтилкетон; динитрофенилгидразон, т. пл. 115°.

### В ы в о д ы

1. Показано, что енин (I) конденсируется с алифатическими, алициклическими и гетероциклическим кетонами с образованием соответствующих винилацетиленовых карбинолов (II—X).

2. Установлено, что эти карбинолы аналогично другим винилацетиленовым спиртам в растворе метанола в присутствии сернокислоты прутти подвергаются изомеризации с образованием ожидаемых дивинилкетонов (XI—XV).

3. Действием водного раствора метиламина на дивинилкетоны (XI, XIII—XV) получены с хорошими выходами бициклические пиперидоны (XVI—XIX).

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 26 VI 1963

### Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Լ. Շաղբարյան

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

XLVI: Դիմիդրոպիրանային օդակ պարունակող վիժիլացեմիլենային նոր սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները

### Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում մենք նպատակ ենք դրել ուսումնասիրել ալիպտի վինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները, որոնցում վինիլային խումբը գտնվի մեթիլդիհիդրոպիրանային օդակում: Նման կարրինոլների իզոմերացումը հնարավորություն է ընձեռնում սինթեզելու մինչև այժմ անհայտ դիվինիլկետոններ, որոնցից կարելի է ստանալ բիցիկլիկ միացություններ:

Ելանյութ ենինային միացությունը՝ 6-մեթիլ- $\Delta^{3,4}$ -տետրահիդրոպիրենիլացետիլենը սինթեզված է ացետիլենը 2-մեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի հետ

ճնշման տակ կոնդենսելով և վերջինիս դեհիդրատացմամբ ֆոսֆորօքսիքլորիդի օգնութեամբ, պիրիդինի միջավայրում:

Իդեպ, կետոնների հետ ենինի կոնդենսումը հարթ ընթանում է KOH-ի ներկայութեամբ, առանց լուծիչի և ստացվում է սպասվող սպիրտը: Այս եղանակով ենինը կոնդենսված է ացետոնի, մեթիլէթիլկետոնի, դիէթիլկետոնի, ցիկլոհեքսանոնի, 2-մեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի, 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի, 2,5-դիմեթիլ-4-պիպերիդոնի, 1,2,5-տրիմեթիլ-4-պիպերիդոնի և 2,5-դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4-ոնի հետ:

Ստացված սպիրտները մեթանոլային լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ մյուս վինիլացետիլենային սպիրտների նման հեշտութեամբ իզոմերանում են համապատասխան դիվինիլկետոնների: Դիվինիլկետոնների կառուցվածքը հաստատված է կալիումի պերմանգանատով նրանց օքսիդացմամբ:

Դիվինիլկետոնները մեթիլամինի ջրային լուծույթում տաքացնելիս բարձր ելքերով ստացվում են բիցիկլիկ 4-պիպերիդոններ, որոնք պարունակում են ինչպես պիպերիդինային, այնպես էլ տետրահիդրոպիրանային օղակ:

Ցուլց է տրված, որ բիցիկլիկ 4-պիպերիդոնները հանդես են դալիս երկու տարածական ձևերով (բյուրեղային և հեղուկ), որոնք անջատված են և բնորոշված:

Պիպերիդոն (XVIII և XIX)-ի դեպքում մեզ չհաջողվեց անջատել աուանձին տարածական ձևերը:

(IX) կարբինոլը 10% -անոց ծծմբական թթվի լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ տաքացնելիս տեղի է ունենում եռակի կապի հիդրատացիա, առաջացնելով α-կետոլ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатын, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 577 (1961).
2. И. Н. Назаров, И. Л. Котляровский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ 23, 1900 (1953).
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948).
4. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1951).
5. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 453.