

С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян и А. С. Норавян

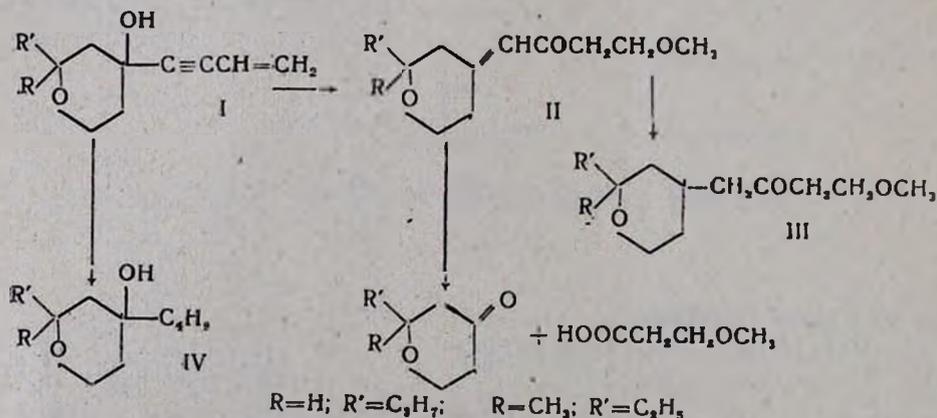
Химия винилацетилена

XLIX. Некоторые превращения 2-пропил- и 2-метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-олов

В течение последних лет были получены и исследованы многочисленные производные тетрагидропиран-4-олов [1]. Последние, как было показано ранее, легко конденсируются с винилацетиленом и образуют соответствующие 4-винилэтинилтетрагидропиран-4-олы, способные к характерным для винилэтинилкарбинолов алифатического и алициклического рядов превращениям [2].

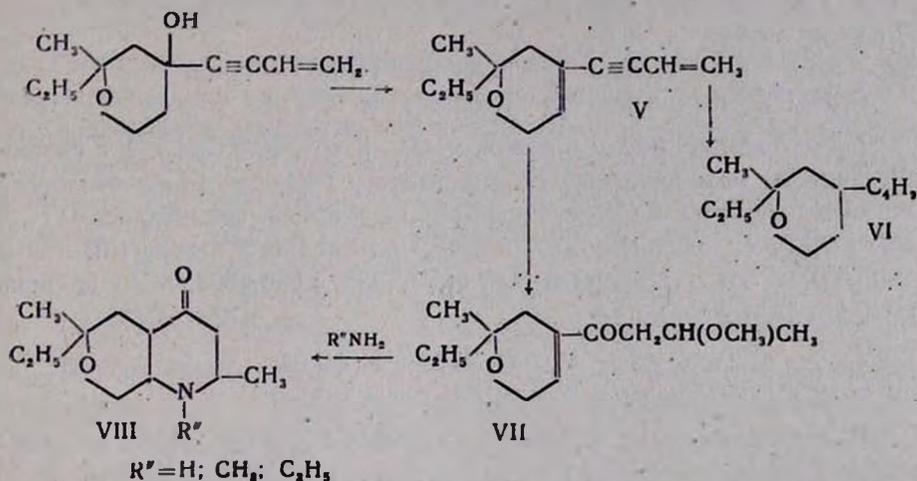
В настоящей статье описываются некоторые превращения 2-пропил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ола (I, R=H, R'=C₃H₇) и 2-метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ола (I, R=CH₃, R'=C₂H₅). Пиранолы получены конденсацией винилацетилена с соответствующими тетрагидропиран-4-олами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя [3].

Под влиянием сернистой ртути и серной кислоты в растворе метанола винилэтинилпиранолы (I), подобно другим винилэтинилкарбинолам, легко изомеризуются в метоксикетоны (II). Строение последних доказано гидрированием и окислением. При гидрировании метоксикетоны (II) поглощают по одной молекуле водорода и образуют соответствующие предельные кетоны (III). При окислении метоксикетона (II, R=H, R'=C₃H₇) с помощью марганцевокислого калия получены 2-пропилтетрагидропиран-4-он и β-метоксипропионовая кислота:



Показано, что винилэтинилпиранолы (I) гидрируются в растворе сухого этилового спирта в присутствии Pt-катализатора, поглощая три молекулы водорода и образуя соответствующие предельные пиранолы (IV).

2-Метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ол (I, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) легко дегидратируется с помощью бисульфата калия при $110-120^\circ/10$ мм и дает 2-метил-2-этил-4-винилэтинил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиран (V). При гидрировании в растворе спирта в присутствии Pt-катализатора диенина (V) поглощает четыре молекулы водорода и превращается в 2-метил-2-этил-4-бутилтетрагидропиран (VI). Диенин (V) при нагревании в водном растворе метанола в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты легко гидратируется и с хорошим выходом дает β -метоксипропил-2-метил-2-этил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиренилкетон (VII):



β -Метоксикетон (VII) под действием водного раствора аммиака и первичных аминов подвергается циклизации с образованием бициклических 4-пиперидонов (VIII), содержащих, наряду с пиперидиновым, также тетрагидропирановый цикл. При этом установлено, что в случае метиламина и этиламина 4-пиперидоны получают в виде двух изомеров.

Экспериментальная часть

Изомеризация 2-пропил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ола (I, $R=H$, $R'=C_2H_5$). Смесь 20 г перегнанного метанола, 1 г сернокислой ртути, 0,5 г серной кислоты и 15 г свежеперегнанного 2-пропил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ола [4] при интенсивном перемешивании нагревалась в течение 12 часов при $35-40^\circ$. При этом по порциям прибавлялось еще 5 г сернокислой ртути. Избыток метанола перегонялся в небольшом вакууме на водяной бане при 45° . Продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт нейтрализовался раствором соды, промывался водой, высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 9 г (51,1%) метоксикетона (II, $R=H$, $R'=C_2H_5$); т. кип. $125-127^\circ$ при 2 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,0032. MR_D найдено 63,34; вычислено 62,86.

Найдено %: С 68,66; Н 9,95
 $C_{13}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 69,02; Н 9,73.

Изомеризация 2-метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ола (I, R=CH₃, R'=C₂H₅). Смесь 19 г пиранола (I, R=CH₃, R'=C₂H₅), 100 г перегнанного метанола, 1 г сернокислой ртути и 0,5 г серной кислоты интенсивно перемешивалась при комнатной температуре (30—35°) в течение 6 часов. Далее обработана как в предыдущем опыте. Получено 8 г (36,3%) метоксикетона (II, R=CH₃, R'=C₂H₅); т. кип. 123—125° при 3 мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,0152. MR_D найдено 63,52; вычислено 62,84.

Найдено %: С 69,14; Н 9,89
 $C_{13}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 69,02; Н 9,73.

Гидрирование метоксикетона (II, R=H, R'=C₂H₅). 1 г свежеперегнанного метоксикетона гидрировался в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,11 л вместо 0,106 л. Получено 0,8 г (78,4%) предельного кетона (III, R=H, R'=C₂H₅); т. кип. 125° при 8 мм; n_D^{20} 1,4533; d_4^{20} 0,9668. MR_D найдено 64,07; вычислено 63,33.

Найдено %: С 68,21; Н 10,84
 $C_{13}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 68,42; Н 10,53.

Гидрирование метоксикетона (II, R=CH₃, R'=C₂H₅). 1 г свежеперегнанного метоксикетона гидрировался в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,15 л вместо 0,14 л. Получено 0,7 г (68,6%) предельного кетона (III, R=CH₃, R'=C₂H₅); т. кип. 112—113° при 2 мм; n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 0,9843. MR_D найдено 63,34; вычислено 63,31.

Найдено %: С 68,38; Н 10,70
 $C_{13}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 68,42; Н 10,52.

Окисление кетона (II, R=H, R'=C₂H₅). К раствору 180 мл воды и 6,2 г метоксикетона при интенсивном перемешивании в течение 6 часов по порциям прибавлялось 13 г порошкообразного перманганата калия, и смесь оставлялась на ночь. На следующий день перемешивание продолжалось 2 часа. Двуокись магния отфильтровывалась, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Эфирный экстракт высушивался сульфатом магния и перегонялся. Получено 0,5 г 2-пропилтетрагидропиран-4-она; т. кип. 76—78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4510. Семикарбазон плавится при 150—151°; температура плавления смешанной пробы с известным образцом [5] депрессии не дает.

Водный раствор органических кислот выпаривался досуха. Остаток подкислялся соляной кислотой и экстрагировался эфиром, экстракт высушивался сульфатом магния и перегонялся. Получено 0,3 г β-метоксипропионовой кислоты; т. кип. 199—200° при 678 мм; n_D^{20} 1,4200, что совпадает с литературными данными [6].

Гидрирование винилэтинилпиранола (I, R=H, R'=C₃H₇). 1,2 г свежеперегнанного 2-пропил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ола гидрировались в присутствии Pt-катализатора в растворе 10 мл этилового спирта. Водорода поглотилось 0,5 л вместо 0,445 л. Получен 1 г 2-пропил-4-бутилтетрагидропиран-4-ола (IV, R=H, R'=C₃H₇); т. кип. 112° при 3 мм; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,9260. MR_D найдено 58,18; вычислено 58,58.

Найдено %: С 71,89; Н 12,25
C₁₂H₂₄O₂. Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

Гидрирование винилэтинилпиранола (I, R=CH₃, R'=C₂H₅). 3 г свежеперегнанного пиранола растворено в 15 мл этилового спирта и прогидрировано в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 1,2 л вместо 1,11 л. Получено 2,5 г 2-метил-2-этил-4-бутилтетрагидропиран-4-ола (IV, R=CH₃, R'=C₂H₅); т. кип. 110° при 5 мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,9495. MR_D найдено 58,15; вычислено 58,58.

Найдено %: С 72,25; Н 11,90
C₁₂H₂₄O₂. Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

Дегидратирование 2-метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ола (I, R=CH₃, R'=C₂H₅). Смесь 56 г пиранола (I, R=CH₃, R'=C₂H₅), 1,5 г порошкообразного безводного бисульфата калия и 0,05 г пирогаллола перегонялась в вакууме (10 мм) на бане при 110—120°. После высушивания и перегонки дистиллята получено 30 г (59%) 2-метил-2-этил-4-винилэтинил-Δ^{4,5}-дигидропирана (V); т. кип. 81—82° при 2 мм; n_D^{20} 1,5195; d_4^{20} 0,9322. MR_D найдено 57,38; вычислено 54,12.

Найдено %: С 81,73; Н 9,21
C₁₂H₁₈O. Вычислено %: С 81,81; Н 9,09.

Гидрирование 2-метил-2-этил-4-винилэтинил-Δ^{4,5}-дигидропирана (V). 1,4 г свежеперегнанного диенина (V) гидрировались в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,7 л вместо 0,6 л. Получен 1 г (66,6%) 2-метил-2-этил-4-бутилтетрагидропирана (VI); т. кип. 78—80° при 5 мм; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,8595. MR_D найдено 56,64; вычислено 57,06.

Найдено %: С 78,35; Н 13,32
C₁₂H₂₄O. Вычислено %: С 78,26; Н 13,04.

Гидратация 2-метил-2-этил-4-винилэтинил-Δ^{4,5}-дигидропирана (V). Смесь 13,6 г диенина (V), 50 г 90%-ного метанола, 0,3 мл серной кислоты, 2 г сернокислой ртути и 0,05 г пирогаллола при интенсивном перемешивании нагревалась в течение 7 часов при 55—60°. При этом прибавлялось 0,5 г сернокислой ртути. Избыток метанола перегонялся в небольшом вакууме на водяной бане при 40°. Продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт нейтрализовался

раствором соды, промывался и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 14 г (81%) 2-метил-2-этил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиренил-4- β -метоксипропилкетона (VII); т. кип. 130—133° при 5 мм; n_D^{20} 1,4779; d_4^{20} 0,9952. M_{RD} найдено 64,27; вычислено 62,86.

Найдено %: С 69,22; Н 10,00
 $C_{13}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 69,02; Н 9,73.

Действие аммиака на β -метоксикетон (VII). Смесь 5 г метоксикетона (VII), 45 мл водного раствора аммиака и 10 мл метилового спирта насыщалась газообразным аммиаком при 0° (привес 10 г), затем нагревалась в закрытой ампуле на водяной бане при 50° в течение 12 часов. Аммиак удалялся в небольшом вакууме при нагревании на водяной бане при 40°. Реакционная масса подкислялась соляной кислотой до слабокислой реакции, и нейтральные продукты экстрагировались эфиром.

Органические основания высаливались поташом и экстрагировались эфиром. Эфирный экстракт высушивался сульфатом магния и перегонялся. Получено 1,5 г (32,6%) 2,6-диметил-6-этил-7-окса-4-кетодакагидрохинолина (VIII, $R''=H$); т. кип. 128° при 6 мм; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,0232. M_{RD} найдено 59,74; вычислено 58,47.

Найдено %: N 6,85
 $C_{13}H_{11}NO_2$. Вычислено %: N 6,63.

Пикрат, т. пл. 176° (из спирта).

Найдено %: N 13,01
 $C_{13}H_{24}N_4O_9$. Вычислено %: N 12,72.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 192—194° (из спирта).

Найдено %: N 17,57
 $C_{18}H_{23}N_5O_5$. Вычислено %: N 17,90.

Из нейтральных продуктов получено 2 г исходного кетона.

Действие метиламина на β -метоксикетон (VII). Смесь 10 г кетона (VII) и 18 мл 25%-ного водного раствора метиламина взбалтывалась в течение 6 часов. Далее обработана как в предыдущем опыте. После вторичной перегонки получено 5,5 г (55,5%) продукта:

I фракция, т. кип. 110—112° при 3 мм—2 г, II фракция, т. кип. 113—110° при 2 мм—1 г, III фракция, т. кип. 119—121° при 2 мм—2,5 г. Остаток 2 г.

Первая фракция представляет собой 1,2,6-триметил-6-этил-7-окса-4-кетодакагидрохинолин (VIII, $R''=CH_3$); т. кип. 110—112° при 3 мм; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,001. M_{RD} найдено 65,16; вычислено 63,43.

Найдено %: N 7,00
 $C_{13}H_{23}NO_2$. Вычислено %: N 6,17.

Пикрат, т. пл. 164° с разложением (из спирта).

Найдено %: N 11,81
 $C_{10}H_{16}N_4O_6$. Вычислено %: N 12,36.

2,4-Динитрофенилгидразон, красного цвета, т. пл. 207—209° (из спирта).

Найдено %: N 17,80
 $C_{10}H_{17}N_5O_5$. Вычислено %: N 17,28.

Вторая фракция представляет собой смесь двух изомеров.

Третья фракция представляет собой другой стереоизомер пиперидона (VIII, $R''=CH_3$) в виде густой жидкости; т. кип. 119—120° при 2 мм; n_D^{20} 1,4829.

Найдено %: N 6,73
 $C_{13}H_{23}NO_2$. Вычислено %: N 6,57.

Пикрат, т. пл. 160 (из ацетона).

Найдено %: N 12,29
 $C_{10}H_{26}N_4O_6$. Вычислено %: N 12,36.

2,4-Динитрофенилгидразон, оранжевого цвета, труднорастворим в спирте; т. пл. 238—240° с разложением (из спирта).

Найдено %: N 16,92
 $C_{10}H_{27}N_5O_5$. Вычислено %: N 17,28.

После удаления эфира нейтральных продуктов не обнаружено.

Действие этиламина на β-метоксикетон (VII). 11 г кетона (VII) прибавлялись к 18 мл 25%-ного водного раствора этиламина, и смесь оставлялась на ночь. На следующий день реакционная смесь взбалтывалась в течение 6 часов, затем обрабатывалась как описано выше. После вторичной перегонки получено 5,6 г (48,3%) продукта: I фракция, т. кип. 120—122° при 5 мм—2,2 г, II фракция, т. кип. 122—129° при 5 мм—1,1 г, III фракция, т. кип. 129—130° при 5 мм—2,3 г. Остаток 2 г.

Первая фракция представляет собой 2,6-диметил-1,6-диэтил-7-окса-4-кетодакагидрохиолин (VIII, $R''=C_2H_5$); т. кип. 122° при 5 мм; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,0032. MR_D найдено 69,88; вычислено 68,05.

Найдено %: N 5,40
 $C_{14}H_{25}NO_2$. Вычислено %: N 5,81.

Пикрат, т. пл. 183° (из спирта).

Найдено %: N 11,89
 $C_{20}H_{36}N_4O_6$. Вычислено %: N 11,96.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 147—148° (из спирта).

Найдено %: N 16,76
 $C_{20}H_{39}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,70.

Вторая фракция представляет собой смесь двух изомеров.

Третья фракция является другим стереоизомером пиперидона (VIII, $R' = C_2H_5$) в виде густой жидкости; т. кип. 130° при 5 мм; n_D^{20} 1,4908.

Найдено %: N 5,29
 $C_{21}H_{25}NO_2$. Вычислено %: N 5,81.

Пикрат, т. пл. $168-169^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 12,35
 $C_{23}H_{28}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,96.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. $133-134^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 16,66
 $C_{20}H_{20}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,70.

После удаления эфира остался 1 г исходного кетона.

В ы в о д ы

1. Показано, что 4-винилэтинилтетрагидропиран-4-олы (I) под влиянием сернистой ртути в растворе метанола изомеризуются в соответствующие β -метоксикетоны (II).

2. 2-Метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ол при нагревании с бисульфатом калия легко дегидратируется и переходит в диенин (V). Последний гидратируется в водном растворе метанола и дает метоксикетон (VII).

3. При действии аммиака, метиламина и этиламина на метоксикетон (VII) образуются бициклические γ -пиперидоны (VIII).

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 26 VI 1953

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ճամագորժյան և Ա. Ս. Նորավյան

ՎԻՆԻԼՍԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

XLIX: 2-Պրոպիլ- և 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-վինիլէթինիլտետրապիրան-4-ոլները մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքում նկարագրված են 2-պրոպիլ-4-վինիլէթինիլտետրապիրան-4-ոլի (I, $R = H$, $R' = C_2H_5$) և 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-վինիլէթինիլտետրապիրան-4-ոլի (I, $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) մի քանի փոխարկումները:

Այս պիրանոլները, ալլ վինիլէթինիլկարբինոլների նման, մեթանոլի լուծույթում սնդիկի սուլֆատի և ծծմբական թթվի ներկայությամբ ենթարկվում են իզոմերացման, առաջացնելով մեթօքսիկետոններ (II): Վերջիններիս կառուցվածքն ապացուցված է հիդրմամբ և օքսիդացմամբ:

Վինիլէթինիլպիրանոլները (I) պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ սպիրտային լուծույթում հիդրվում են, տալով հազեցած պիրանոլներ (IV):

2-Մեթիլ-2-էթիլ-4-վինիլէթինիլտետրահիդրոպիրան-4-ոլը (I, R=CH₃, R'=C₂H₅) կալիումի բիսուլֆատի հետ տաքացնելիս 110—120° 10 մմ-ում հեշտութեամբ դեհիդրատացվում է, տալով համապատասխան դիենին (V), որը հիդրիկով Pt-կատալիզատորի ներկայութեամբ կլանում է ջրածնի չորս մոլիկով և առաջացնում 3-մեթիլ-2-էթիլ-4-բուտիլտետրահիդրոպիրան (VI): Դիենինը մեթանոլի լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի և ծծմբական թթվի ներկայութեամբ տաքացվելիս հեշտութեամբ հիդրատացվում է և առաջացնում 3-մեթիլօքսիպրոպիլ-2-մեթիլ-2-էթիլ-Δ^{4,5}-դիհիդրոդիրենիլկետոն (VII):

Ամոնիակի և առաջնային ամինների ջրային լուծույթների փոխազդմամբ 3-մեթիլօքսիկետոնն առաջացնում է բիցիկլիկ 4-պիպերիդոններ (VIII), որոնք պիպերիդոնային ցիկլի կողքին ունեն տետրահիդրոպիրանային ցիկլ: Յուլյց է տրված, որ 1,2,6-տրիմեթիլ-6-էթիլ-7-օքսա-4-կետոդեկահիդրոխինոլինը և 2,6-դիմեթիլ-1,6-դիէթիլ-7-օքսա-4-կետոդեկահիդրոխինոլինը ստացվում են կրկու իզոմերների ձևով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1951); С. А. Вартамян, Р. С. Гюли-Кевлян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 7, 45 (1954); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 353 (1962); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 399 (1963).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОМОН, СХ 1938, 651.
3. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 449 (1962).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 113 (1960).
5. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 50.
6. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 24, 1953 (1954).