ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 11, 1967

УДК 547.811+547.818+547.824

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ВЗАИМНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С. А. ВАРТАНЯН, А. С. НОРАВЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

С помощью газожидкостной хроматографии исследованы реакции взаимного превращения 2-метил-2-пропил-тетрагидропиран-4-она (I), 2-метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-она (III) и 1,2-диметил-2-пропил-4-пиперидона (II).

Ранее нами было показано, что тетрагидропиран-4-оны, тетрагидротиопиран-4-оны и 4-пиперидоны в определенных условиях взаимнопревращаемы [1, 2].

В настоящей работе с помощью газожидкостной хроматографии изучили взаимное превращение 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (I), 2-метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-она (III) и 1,2-диметил-2-пропил-4-пиперидона (II).

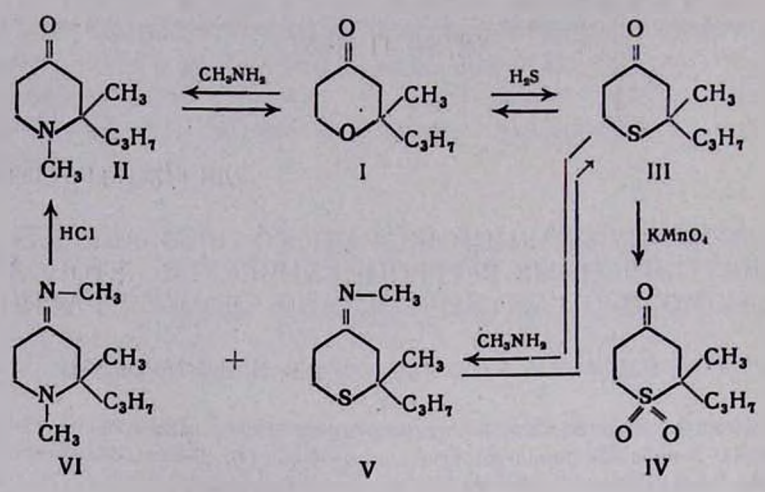
При нагревании 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (I) и 1,2-диметил-2-пропил-4-пиперидона (II) с сероводородом в среде метанола, подкисленного серной кислотой, они превращаются в 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (III).

Хроматографически найдено, что при получении тиопиранона (III) из пиранона (I) [3] 10% исходного пиранона получается обратно без изменения (рис. 1). Расчет хроматограмм проводился разработанным одним из нас совместно с другими методом [4]. При окислении полученного тиопиранона (III) марганцевокислым калием получается сульфон (IV).

При нагревании 2-метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-она (III) и 1,2-диметил-2-пропилпиперидона (II) в разбавленном растворе серной кислоты в присутствии сернокислой ртути, получается единственный продукт реакции—2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I) (рис. 2).

Под влиянием водного раствора метиламина 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I) также гладко превращается в ожидаемый 1,2-диметил-2-пропилпиперидон (II) (рис. 3). Однако, в отличие от пиран-4-она (I), взаимодействие 2-метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-она (III) с метиламином, вместо ожидаемого пиперидона (II) приводит к смеси двух иминов (V, VI) (см. рис. 4).

Таким образом, в зависимости от условий, оказалось возможным превратить каждый из этих трех гетероциклов в любой из двух других, как это видно из схемы:



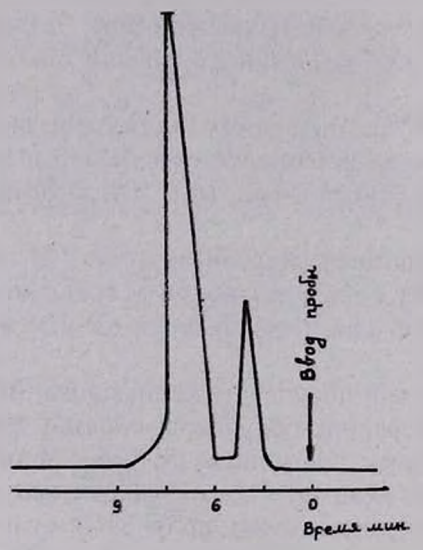


Рис. 1. Хроматограмма смеси 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (I) и 2-метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-она (III). Колонка 200×0,4 *см* с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН; расход газа-носителя—азота 50 *мл*/мин, 120°. *1* —2-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I), *2* — 2-метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-он (III).

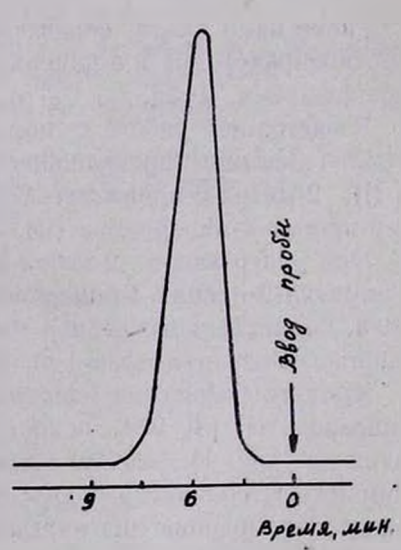


Рис. 2. 2-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I). Колонка 200×0,4 *см* с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН; расход газа-носителя — азота 50 *мл*/мин, 120°.

Строение синтезированных гетероциклических соединений доказано сравнением некоторых из их кристаллических производных с известными образцами.

Хроматографическое разделение производилось на приборе с пламенно-ионизационным детектором [5]. Колонка 200 × 0,4 *см* с

4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным KOH; расход газа-носителя—азота 50 *мл*/мин.

Экспериментальная часть

2-Метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-он (III). а) К раствору 230 *мл* 90%-ного метанола и 16,1 *г* серной кислоты при охлаждении льдом насыщенному сероводородом (привес 5 *г*), прибавлено 20 *г* 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (I), смесь нагрета в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 24 часов. После отгонки метанола продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, высушен сульфатом магния. Получено 16,5 *г* (77,7%) тиокетона (III),

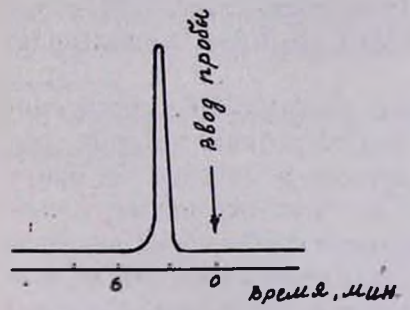


Рис. 3. 1,2-Диметил-2-пропилпиперидон-4 (II). Колонка 200×0,4 *см* с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным KOH; расход газа-носителя—азота 50 *мл* мин, 110°.

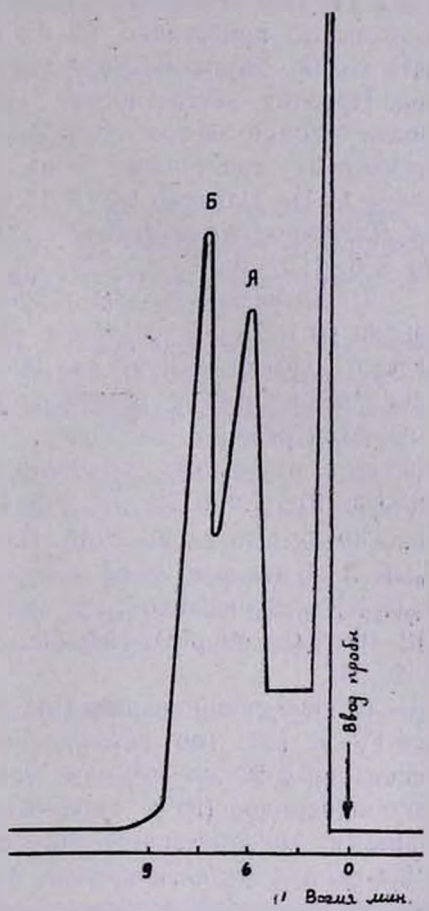


Рис. 4. Хроматограмма смеси иминов (V и VI). Колонка 200×0,4 *см* с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным KOH; расход газа-носителя—азота 50 *мл*/мин, 137°; а. имин (V); б. имин (VI).

т. кип. 78—80° при 2 *мм*; n_D^{20} 1,4970, d_4^{20} 1,0216. MR_D найдено 48,91; вычислено 48,83. Найдено %: S 17,98. $C_9H_{16}OS$. Вычислено %: S 18,60.

С азотистой кислотой и с хлорным железом реакции на сульфгидрильную группу не дает.

2,4-Динитрофенилгидразон. т. пл. 139—139,5° (из спирта). Найдено %: S 10,20; N 16,37. $C_{15}H_{22}N_4O_5S$. Вычислено %: S 9,99; N 15,99.

б) Аналогично из 4 *г* пиперидона (II) в 70 *мл* кислого раствора сероводорода получено 2,1 *г* (51,60%) тиопиранона (III), т. кип. 78—80° при 2 *мм*; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,0216. Константы совпадают с константами предыдущего образца. Смешанная проба обоих динитрофенилгидразонов депрессии температуры плавления не дает.

Окисление 2-метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-она (III). К раствору 2 *г* полученного тиопиранона (III) в 20 *мл* ацетона и 8 *мл* 10%-ной серной кислоты при охлаждении водой, в течение 4—5 часов, прибавлено 65 *мл* 4%-ного водного раствора перманганата калия. Двуокись марганца отфильтрована, промыта горячей водой. Продукт экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 1,5 *г* (63,3%) сульфона (IV) в виде бесцветных кристаллов: т. пл. 60—61° (из спирта и петролейного эфира 1 : 1). Найдено %: S 15,44. $C_9H_{16}O_3S$. Вычислено %: S 15,69. *2,4-Динитрофенилгидразон*, т. пл. 154—154,5° (из спирта). Найдено %: S 8,11; N 14,34. $C_{15}H_{22}N_4O_7S$. Вычислено %: S 8,33; N 14,58.

1,2-Диметил-2-пропил-2-пиперидон (II). а) 3,8 *г* тетрагидропиранона (I) и 15 *мл* 25%-ного водного раствора метиламина нагревались в закрытой ампуле при 90—92° в течение 18 часов. После удаления метиламина к реакционной массе прибавлена соляная кислота до кислой реакции на конго, нейтральная фракция экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Получено 2 *г* (48,6%) пиперидона (II); т. кип. 72—73° при 4 *мм*; n_D^{20} 1,4675; d_4^{20} 0,9367. MR_D найдено 49,96; вычислено 50,13. Найдено %N 7,95. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: N 8,28. Пикрат, т. пл. 139—140° (из спирта). Найдено %: N 13,62. $C_{16}H_{22}N_4O_8$. Вычислено %: N 14,09. *2,4-Динитрофенилгидразон*, т. пл. 113—115° (из спирта). Найдено %: N 19,52; $C_{16}H_{25}N_5O_5$. Вычислено %: N 20,05.

б) Из 5 *г* тиопиранона (III) аналогично получено 3,7 *г* смеси иминов (V) и (VI) (по газожидкостной хроматографии), которые при кипячении с 20 *мл* 10%-ной соляной кислоты в течение 30 минут дают пиперидон (II) и тиопиранон (III). Константы совпадают с константами вышеописанного образца. Смешанные пробы обоих пикратов и 2,4-динитрофенилгидразонов с соответствующими образцами депрессии температур плавления не дают. Пики и время выхода газожидкостной хроматографии обоих образцов совпадают.

2-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I). а) 3 *г* тиопиранона (III) и 15 *мл* 10%-ной серной кислоты в присутствии 0,9 *г* сернокислой ртути нагревались в течение 28 часов при 90—92°. После обычной обработки получено 1,7 *г* (61,4%) тетрагидропиран-4-она (I), константы которого совпадают с литературными данными [3], т. кип. 90—92° при 10 *мл*; n_D^{20} 1,4590. *Семикарбазон*, т. пл. 150° (из водного спирта).

б) Аналогично из 2 *г* пиперидона (II) получено 1,3 *г* (70,6%) тетрагидропиранона (I). Константы совпали с константами вышеописанного образца; смешанная проба семикарбазонов плавилась без депрессии.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 6 IV 1966

ՎԻՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԴԱՐՁ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԳԱԶԱՀԵՂՈՒԿԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Ե. Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐԾՅԱՆ

Ամփոփում

Գազահեղուկային քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ ուսումնասիրված է 2-մեթիլ-2-պրոպիլտետրահիդրոպիրանոն-4-ի (I), *2-մեթիլ-2-պրոպիլտետրահիդրոթիոպիրանոն-4-ի* (III) *և 1,2-դիմեթիլ-2-պրոպիլ-4-պիպերիդոնի* (II) *փոխադարձ փոխարկման ռեակցիան։*

Ցույց է տրված, որ պիրանոն-4-ը (I) *և 4-պիպերիդոնը* (II) *ծծմբական թթվով թթվեցրած ծծմբաջրածնի 90%-անոց լուծույթում տաքացնելով առաջացնում են թիոպիրան-4-ոն* (III)։ *Այս ռեակցիայի ընթացքում պիրանոն-4-ի* (I) *10%-ը հետ է ստացվել։*

Պիպերիդոնը (II) *և թիոպիրանոնը* (III) *ծծմբական թթվի նոսր լուծույթում անդիկի սուլֆատի ներկայությամբ տաքացնելիս, առաջացնում են տետրահիդրոպիրանոն-4* (I)։

Պիրանոն 4-ի (I) *վրա մեթիլամինի ջրային լուծույթով ազդելիս ստացվում է միայն մեկ նյութ՝ պիպերիդոն-4* (II), *մինչդեռ նույն պայմաններում թիոպիրանոնը* (III) *առաջացնում է համապատասխան իմիններ* (V, VI) *խառնուրդ։*

Ստացված նյութերի բաժանումը կատարված է քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 436 (1964).
2. *С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян,* ХГС, 670 (1966).
3. *И. Н. Назаров, И. В. Торгов, А. Н. Терехова,* Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
4. *Б. А. Руденко, А. С. Норавян, В. Ф. Кучеров,* ЖАХ (в печати).
5. *J. Harley, N. Nel, V. Pretorius,* Nature, 181, 760 (1958).