

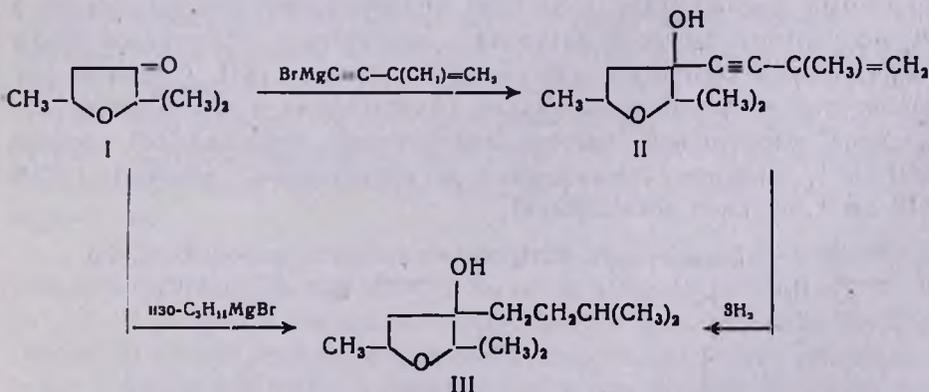
ХИМИЯ ВИНЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХІХ. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5-ТРИМЕТИЛ-3-ИЗОПРОПЕНИЛ-ЭТИНИЛТЕТРАГИДРОФУРАН-3-ОЛА

С. А. ВАРТАНЯН, Э. Л. АСОЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

Синтезирован 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол и изучены изомеризация, дегидратация карбинола и гидратация полученного диенина. Взаимодействием метиламина и сероводорода с полученным дивинилкетон (IV) синтезированы соответствующий 4-пиперидон (VI) и тиопиранон (VII), соответственно. Окислением тиопиранона (VII) получен соответствующий сульфон (VIII). Синтезированные непредельные соединения гидрированы в соответствующие предельные.

Ранее нами были исследованы синтез и превращения разнообразных винилэтинилфуранидолов [1]. В настоящей статье приводятся результаты наших исследований по синтезу и превращениям 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Синтез последнего осуществлен взаимодействием магнийбромизопрпенилацетилен с 2,2,5-триметилфуран-3-оном (I). Гидрированием фуранола (II) с Pt-катализатором поглощается 3 моля водорода и образуется 3-изоамилтетрагидрофуран-3-ол (III). Последний был получен также взаимодействием изоамилмагнийбромида с фураноном (I).



Фуранол (II), аналогично другим изопропенилэтинилкарбинолам [2], в растворе 10%-ной серной кислоты, в присутствии сернокислой ртути, при 80—90°, а также в растворе метилового спирта, в присутствии сернокислой ртути, подвергается изомеризации с образованием дивинилкетона (IV), который в условиях эксперимента не подвергается



## Экспериментальная часть

*2,2,5-Триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ол (II)*. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 12 г магниевых стружек, 55 г бромистого этила в 500 мл абсолютного эфира, при охлаждении до  $-15^{\circ}$  прибавлено 40 г изопропилацетилена. На следующий день реакционная смесь перемешивалась при кипении эфира 1 час, после охлаждения до  $-14^{\circ}$  прибавлено по каплям 38 г 2,2,5-триметилтетрагидрофуран-3-она (I) в течение 5 часов, после чего содержимое колбы перемешивалось 30 минут при кипении эфира.

Реакционная смесь охлаждена и гидролизована 12%-ной соляной кислотой. Эфирный слой нейтрализован содой, промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 40 г (67,7%) 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола (II). Т. кип.  $89-90^{\circ}/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,4930;  $d_4^{20}$  0,9831.  $MR_D$  найдено 57,35 вычислено 56,11. Найдено %: С 73,69; Н 9,24.  $C_{12}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 74,22, Н 9,27.

*Гидрирование*. 2,3 г свежеперегнанного карбинола (II) в растворе 15 мл этанола гидрировались в присутствии Pt катализатора. Водорода поглотилось 0,9 л вместо рассчитанных 0,84 л. Получено 1,2 г (50,8%) 2,2,5-триметил-3-изоамилфуран-3-ола (III) в виде бесцветной жидкости; т. кип.  $83^{\circ}/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,4540;  $d_4^{20}$  0,9322.  $MR_D$  найдено 58,18, вычислено 58,58. Найдено %: С 71,75; Н 11,75.  $C_{12}H_{24}O_2$ . Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

*Изомеризация*. а) в метаноле. Смесь 5 г фуранола (II), 25 мл метанола, 2 капли серной кислоты и 2 г сернокислой ртути перемешивалась на водяной бане при  $60-65^{\circ}$  в течение 10 часов. Реакционная масса слита с катализатора, основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме, продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. Получено 3,2 г (64,0%) дивинилкетона (IV), т. кип.  $93-94^{\circ}/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,4820;  $d_4^{20}$  0,9725.  $MR_D$  найдено 56,87; вычислено 56,13. Найдено %: С 73,79 Н 9,27.  $C_{12}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,27. При хроматографировании дает одно пятно ( $R_F$  0,47, на  $Al_2O_3$  II степ. акт., бензол-эфир 1:3).

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при  $171-172^{\circ}$  (из спирта). Найдено %: N 14,70.  $C_{18}H_{22}N_4O_5$ . Вычислено %: N 14,97.

б) *В растворе серной кислоты*. Смесь 5 г карбинола (II) в растворе 20 мл 10%-ной серной кислоты, содержащей 0,05 г пирогаллола и 2 г сернокислой ртути, перемешивалась при  $80-90^{\circ}$  12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, промыт водой, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 1,52 г (30,0%) дивинилкетона (IV), т. кип.  $93^{\circ}/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,4830. Остаток 2,5 г.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при  $171-172^{\circ}$  (из спирта) и не дает депрессии с предыдущим образцом.

*Гидрирование дивинилкетона (IV).* 1,8 г свежеперегнанного дивинилкетона в растворе 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,5 л, вместо 0,445 л. Получено 1,3 г (71,0%) предельного кетона (V) с т. кип. 80°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4510;  $d_4^{20}$  0,9307.  $MR_D$  найдено 57,39, вычислено 57,07. Найдено %: С 72,75; Н 11,55.  $C_{12}H_{22}O_2$ . Вычислено %: С 72,72; Н 11,11. Этот кетон с 2,4-динитрофенилгидразоном кристаллического производного не дает.

*Дегидратация 2,2,5-триметил-3-изопропенилэтинилтетрагидрофуран-3-ола.* Смесь 10 г карбинола (II), 4 г безводного порошкообразного бисульфата калия и 0,05 г пирогаллола нагревалась при 100—120° 30 минут при 10 мм. Затем перегонялась. Получено 6,6 г (72,7%) диенина (IX); т. кип. 63—64°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5030;  $d_4^{20}$  0,9407.  $MR_D$  найдено 55,31, вычислено 54,12. Найдено %: С 81,77; Н 9,12.  $C_{12}H_{16}O$ . Вычислено %: С 81,81; Н 9,09.

*Гидрирование диенина (IX).* 2,7 г свежеперегнанного диенина (IX) в растворе 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 1,500 л вместо 1,47 литра. Получено 2 г (71,4%) 2,2,5-триметил-3-изоамилтетрагидрофурана (X). Т. кип. 66°/2,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4529;  $d_4^{20}$  0,8798.  $MR_D$  найдено 56,52, вычислено 57,05. Найдено %: С 77,90; Н 13,01.  $C_{12}H_{24}O$ . Вычислено %: С 78,26; Н 13,04.

*Гидратация диенина (IX).* Смесь 14 г диенина, 100 г 95%-ного метанола, 0,05 г пирогаллола и 4 г сернокислой ртути перемешивалась в течение 40 часов при 60—65°. При этом по порциям прибавлено 3 г сернокислой ртути. После отгонки метанола продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором поташа и высушен сульфатом магния. Получено 3 г (19,4%) дивинилкетона (XI) с т. кип. 83°/3 мм;  $n_D^{20}$  0,4850,  $d_4^{20}$  0,9651.  $MR_D$  найдено 57,61, вычислено 56,13. Найдено %: С 74,09; Н 9,61.  $C_{12}H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,27.

При хроматографировании дает одно пятно ( $R_f$  0,40, на  $Al_2O_3$  II степ. акт., октан:эфир, 1:1); 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 156° (из спирта). Найдено %: N 15,00.  $C_{18}H_{28}N_4O_5$ . Вычислено %: N 14,97.

*Гидрирование диенона (XI).* 2,2 г свежеперегнанного диенона в растворе 10 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,60 л вместо 0,540 л. Получено 1,6 г (71,4%) предельного кетона (XII); т. кип. 93°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4510;  $d_4^{20}$  0,9328.  $MR_D$  найдено 57,15, вычислено 57,07. Найдено %: С 72,30; Н 11,13.  $C_{12}H_{22}O_2$ . Вычислено %: С 72,72; Н 11,11. Этот кетон с 2,4-динитрофенилгидразоном не дает кристаллического производного.

*Взаимодействие дивинилкетона с метиламином (IV).* Смесь 8 г дивинилкетона и 16 мл 25%-ного водного раствора метиламина оставлена на 24 часа при комнатной температуре. Получено 4,5 г (48,9%) N-метилпиперидона (VI), из которого при помощи тонко-

слоистой хроматографии выделены: I фракция, 1 г (22,2%), представляет собой N-метилпиперидон (VI), т. кип.  $74^{\circ}/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,4830;  $d_4^{20}$  0,9766.  $MR_D$  найдено 65,86, вычислено 63,43. Найдено %: С 70,04, Н 10,02; N 5,68.  $C_{13}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 69,33, Н 10,22; N 6,22. При хроматографировании дает одно пятно ( $R_F$  0,73 на  $Al_2O_3$ , II степ. акт., эфир—гексан, 2:1). 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при  $151^{\circ}$  (из спирта). Найдено %: N 17,79.  $C_{13}H_{27}N_5O_5$ . Вычислено %: N 17,28. С пикриновой кислотой не дает кристаллического производного.

II фракция, 1,5 г (33,3%), представляет собой другой изомер N-метилпиперидона (VI); т. кип.  $77-78^{\circ}/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,4860;  $d_4^{20}$  0,9<sup>o</sup>51.  $MR_D$  найдено 65,58. Найдено %: С 70,08; Н 10,01; N 6,02. При хроматографировании дает одно пятно ( $R_F$  0,88 на  $Al_2O_3$ , эфир—гексан 2:1). 2,4-Динитрофенилгидразон при  $169^{\circ}$  обугливается. Найдено %: N 17,19. Пикрат плавится при  $129,5-130^{\circ}$  (из спирта). Найдено %: N 12,15.  $C_{13}H_{25}N_4O_5$ . Вычислено %: N 12,33.

*Взаимодействие дивинилкетона с сероводородом.* 7 г дивинилкетона в 93 мл 9%-ного раствора сероводорода, подкисленного 7 г серной кислоты, нагревались в закрытой ампуле в течение 32 часов на кипящей водяной бане. После соответствующей обработки получено 3 г (36,5%) тиокетона (VII) в виде двух изомеров.

I фракция — 1,5 г (30,0%) т. кип.  $88-90^{\circ}/5$  мм.  $n_D^{20}$  1,4930;  $d_4^{20}$  1,0240.  $MR_D$  найдено 64,70. Вычислено 62,79. Найдено %: S 14,00.  $C_{12}H_{20}O_3S$ . Вычислено %: S 14,03. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при  $113^{\circ}$  (из спирта). Найдено %: N 13,42; S 7,94;  $C_{13}H_{24}N_4O_5S$ . Вычислено %: N 13,72, S 7,84.

II фракция — 0,8 г (22,66%), другой изомер, т. кип.  $110-112^{\circ}/5$  мм;  $n_D^{20}$  1,5160;  $d_4^{20}$  1,082.  $MR_D$  найдено 63,65. Найдено %: S 13,70. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при  $168-169^{\circ}$  (из спирта). Найдено %: N 13,32, S 8,13.

*Окисление тиопиран-4-она (VII).* К раствору 0,7 г тиопиран-4-она (VII, I фр.) в 10 мл ацетона и 3 мл 10%-ной серной кислоты при охлаждении водой прибавлено 20 мл 4%-ного водного раствора перманганата калия. Двоокись марганца отфильтрована, промыта горячей водой.

Продукт экстрагирован эфиром из фильтрата. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 0,4 г сульфона (VIII) в виде кристаллов; т. пл.  $75-76^{\circ}$  (из толуола и ацетона, 1:1). Найдено %: S 12,60.  $C_{12}H_{22}O_4S$ . Вычислено %: S 12,30.

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXIX. 2,2,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-3-ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԵԹԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՅՈՒՐԱՆՈՂ-3-Ի ՍԻՆԹԵԶ  
ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Լ. ԱՍՈՅԱՆ և Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐԾՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Սինթեզված է 2,2,5-տրիմեթիլ-3-իզոպրոպենիլէթինիլտետրահիդրոֆուրանոլ-3 (II), որի իզոմերացմամբ ստացված է համապատասխան դիվինիլկետոնը (IV): Վերջինս մեթիլամինի և ծծմբաջրածնի հետ փոխազդեցության մեջ դնելով ստացված են համապատասխանաբար պիպերիդոն (VI) և թիոպիրանոն (VII):

Ֆուրանոլ-3-ը (II) կալիումի բիսուլֆատի վրալից թորելով ենթարկված է դեհիդրատացման: Ստացված դիենինը (IX) հիդրատացված է:

Սինթեզված բոլոր չհազեցած միացութլունները հիդրված են համապատասխան հազեցած միացութլուններին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945); С. А. Вартамян, там же, 31, 1137 (1962); И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27, 2961 (1957); И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
2. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж. 19, 447 (1966).