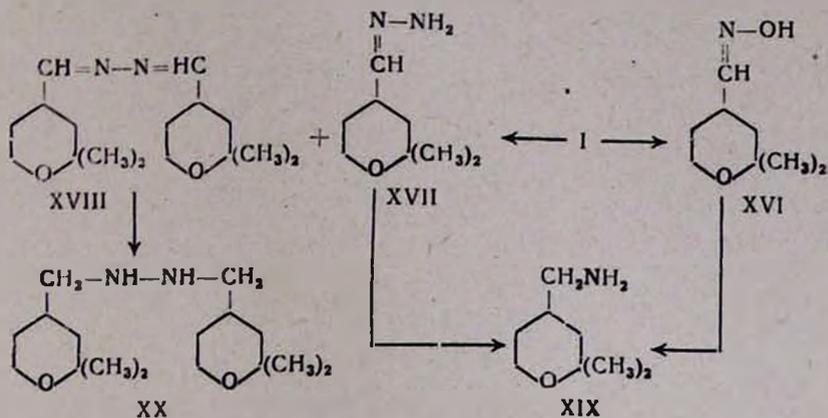




Взаимодействием альдегида I с гидроксиламином и гидразин-гидратом получают соответствующие оксим XVI, гидразон XVII и азин XVIII, а при гидрировании последних—амин XIX и 1,2-дизамещенный гидразин XX. Амин XIX получается также при аминовосстановлении альдегида I. В ИК спектре XIX найдены полосы поглощения 3360 и 3470  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ).



### Экспериментальная часть

**2,2-Диметилтетрагидропирин-4-альдимины (II—V).** К 1 молю I в течение 20 мин. прибавляется 2 моля 25% водного раствора амина. Реакция протекает с выделением тепла. Смесь оставляется на ночь, затем нагревается 3 часа при 85—90°. Раствор насыщается поваренной солью и продукт экстрагируется эфиром, высушивается над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняется (табл. 1).

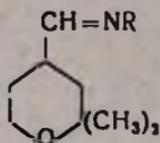
**2,2-Диметил-4-алкил- и ариламинометилтетрагидропираны (VI—IX).** а) 0,03 моля иминов II и III, растворенных в 15 мл эфира, при охлаждении по каплям добавляется к 0,04 молям эфирного раствора алюминогидрида лития. После часового перемешивания смесь нагревается в течение 3 час., охлаждается, к ней добавляется 4% водный раствор соляной кислоты до кислой реакции и экстрагируется эфиром. Водная часть нейтрализуется поташом и также экстрагируется эфиром, соединенные эфирные вытяжки высушиваются над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняются в вакууме (табл. 2).

б) 0,03 моля иминов IV и V гидрируются в присутствии платинового катализатора (по Адамсу) (табл. 2).

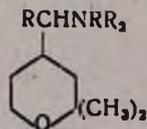
**2,2-Диметил-4-( $\alpha$ -аминометил)алкилтетрагидропиран (X—XII).** К реактиву Гриньяра, полученному из 0,044 моля алкил- или арилбромиды, 0,044 г-ат магния в 100 мл сухого эфира прибавляется в течение 30 мин. 0,022 моля имида II в 10 мл сухого эфира. Смесь нагревается в течение 6 час. и оставляется на ночь, затем гидролизуется соляной кислотой и обрабатывается, как описано выше (табл. 2).

Вещество	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$
II	CH <sub>3</sub>	67,1	68—71,4	1,4560
III	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	53,5	100—102/8	1,4575
IV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40,0	128—130/4	1,5420
V	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45,3	119—120/1	1,5210

Таблица 1



$d_4^{20}$	Молекулярная формула	Анализ, %					
		С		Н		N	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
0,9752	$C_9H_{17}NO$	68,98	68,67	10,12	10,96	6,51	7,03
0,9564	$C_{13}H_{23}NO$	73,03	73,09	12,30	11,72	7,73	7,10
1,0348	$C_{14}H_{19}NO$	77,30	77,38	9,23	8,81	6,25	6,41
1,0245	$C_{18}H_{21}NO$	78,15	77,92	9,24	9,11	5,85	6,05



Вещество	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм т. пл., °С	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула
VI	CH <sub>3</sub>	H	H	44,5	77—80/6	1,4530	0,9776	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO
VII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	63,0	110—112/7	1,4600	0,9720	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	35,0	140—143/6	1,5490	0,9983	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO
IX	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	45,0	132—134/2	1,5240	0,9977	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO
X	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	51,1	83—86/3	1,4590	0,9828	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO
XI	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	41,3	86—89/1	1,4565	0,9876	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> NO
XII	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	43,3	93—95/1	1,4630	0,9337	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO
XIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub> CO	86,6	119	—	—	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	90,2	94	—	—	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>
XV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	76,3	152	—	—	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>

Таблица 2

А н а л и з, %						О к с а л а т		
С		Н		N		Т. пл., °С	N, %	
найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
68,44	68,78	12,04	12,10	8,20	8,91	95—96	5,20	5,66
71,94	72,36	12,10	12,56	7,81	7,03	178—179	5,12	4,84
76,06	76,71	9,30	9,59	6,39	6,83	78—79,5	5,80	4,89
76,84	77,03	9,60	9,83	6,35	6,00	138	4,84	4,33
71,19	71,34	12,49	12,43	7,42	7,51	97,5—99 пикрат	13,85	13,55
73,47	73,93	12,14	11,84	6,93	6,63	93	4,90	4,62
76,64	77,03	10,73	9,93	6,26	6,00	159	4,63	4,33
74,05	73,53	8,30	8,82	5,89	5,36	—	—	—
74,70	74,18	8,95	9,10	5,40	5,10	—	—	—
78,18	78,01	7,12	7,73	3,86	4,32	—	—	—

2,2-Диметил-4-(*N*-фенил-*N*-ациламино)метилтетрагидропиран (XIII—XV). Смесь 0,018 моля амина VI и 0,009 моля хлорангидридов кислот нагревается в 30 мл абсолютного бензола в течение 5 час., охлаждается, промывается 5% раствором соляной кислоты и водой, высушивается над сернокислым магнием. После отгонки бензола выпадают белые кристаллы, которые затем перекристаллизовываются из бензола (табл. 2).

Оксим 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (XVI). 40 г сернокислого гидроксиламина растворяется в минимальном количестве воды, добавляется 6,5 г (0,045 моля) альдегида I и осторожно нейтрализуется карбонатом натрия в течение 5 час. Раствор экстрагируется эфиром, эфирный экстракт высушивается над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняется в вакууме. Получается 4,1 г (57,8%) оксима XVI с т. кип. 108—110°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4830. Найдено %: С 61,35; Н 10,06; 8,50.  $C_8H_{15}NO_2$ . Вычислено %: С 61,15; Н 9,55; N 8,92.

Гидразон и азин 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (XVII—XVIII). а) Смесь 7 г (0,05 моля) альдегида I и 6,8 г (0,1 моля) гидрата гидразина оставляется на ночь, затем нагревается при 90—95° в течение 3 час., экстрагируется эфиром, эфирный экстракт высушивается над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняется в вакууме. Получается 2,4 г (31,6%) гидразона XVII с т. кип. 89—92°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4640;  $d_4^{20}$  1,0012;  $MR_D$  найдено 43,03, вычислено 44,59. Найдено %: С 62,10; Н 10,59; N 17,96.  $C_8H_{16}N_2O$ . Вычислено %: С 61,54; Н 10,26; N 18,23. 2,6 г (19,0%) азина XVIII с т. кип. 135—140°/6 мм;  $n_D^{20}$  1,4920. Найдено %: С 67,70; Н 10,46; N 10,09.  $C_{16}H_{28}N_2O_2$ . Вычислено %: С 68,57; Н 10,0; N 10,0.

б) Из 7 г (0,05 моля) альдегида I и 3,4 г (0,05 моля) гидразин-гидрата в тех же условиях получается 0,8 г (10,5%) гидразона XVII с т. кип. 89—92°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4640 и 4,3 г (31,3%) азина XVIII с т. кип. 135—140°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4920.

2,2-Диметил-4-аминометилтетрагидропиран (XIX). а) 3,5 г (0,02 моля) оксима XVI растворяется в 15 мл сухого эфира и добавляется к 1,1 г (0,03 моля) эфирного раствора алюмогидрида лития. После обработки аналогично VI—IX получается 1,1 г (44,5%) амина XIX с т. кип. 80—82°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4590;  $d_4^{20}$  0,9834;  $MR_D$  найдено 40,68, вычислено 42,00. Найдено %: С 67,08; Н 10,94; N 9,42.  $C_8H_{17}NO$ . Вычислено %: С 67,13; Н 11,18; N 9,86. Оксалат плавится при 216—217°. Найдено %: N 6,62.  $C_8H_{17}NO \cdot H_2C_2O_4$ . Вычислено %: N 5,99.

б) Из смеси 7 г (0,05 моля) альдегида I, 5 мл воды, 2,8 г аммиака и 1 г никелевого катализатора Ренея по [2] при гидрировании получается 2,9 г (41,4%) амина XIX с т. кип. 80—82°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4590. Оксалат плавится при 216—217°.

При гидрировании 2,5 г (0,016 моля) гидразона XVII 1,1 г (0,03 моля) алюмогидрида лития получается 1,4 г (60,9%) амина XIX с т. кип. 80—82°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4585. Оксалат плавится при 216—217°.

в) При гидрировании 4,4 г (0,07 моля) гидразона на никелевом катализаторе Ренея в спирте получается 2,9 г (72,2%) амина XIX с т. кип. 80—82°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4590. Оксалат плавится при 216—217°.

Аналогичные результаты получены при гидрировании на платиновом катализаторе.

1,2-Ди(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)гидразин (XX). а) При гидрировании 2 г (0,008 моля) азина XVIII 1,1 г (0,03 моля) алюмогидрида лития получается 1,2 г (60,0%) гидразина XX с т. кип. 127—130°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4810. Найдено %: С 76,42; Н 12,48; N 11,40.  $C_{16}H_{32}N_2O_2$ . Вычислено %: С 76,12; Н 12,78; N 11,10. Оксалат т. пл. 159°. Найдено %: N 8,39.  $C_{16}H_{32}N_2O_2 \cdot H_2C_2O_4$ . Вычислено %: N 8,18.

б) При гидрировании 1,9 г (0,007 моля) азина XVIII на Pt катализаторе в спирте получается 1,8 г (94,7%) гидразина XX с т. кип. 130°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4810. Оксалат плавится при 159° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с вышеописанным образцом.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵԿՏՐԱԷԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Է. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նկարագրված է ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված 2,2-դիմեթիլ-տետրահիդրոպիրանի մի քանի 4-տեղակալված ամինաածանցյալների ստացումը:

Այդ նյութերի սինթեզում ելանյութ է հանդիսացել 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանը:

SOME TRANSFORMATIONS OF 2,2-DIMETHYL-4-FORMYL-TETRAHYDROPYRANE

A. S. NORAVIAN, E. S. SARKISSIAN and S. A. VARTANIAN

The preparation of some 4-substituted aminoderivatives of 2,2-dimethyltetrahydropyrane is described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варгания, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., 24, 182 (1971).  
 2. А. С. Норавян, А. П. Мкртчян, С. А. Варгания, Арм. хим. ж. (в печати).