

СИНТЕЗ 2,2-ДИМЕТИЛ- и 2-МЕТИЛ-2-ЭТИЛ-5-ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАН-4-ОНОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ АЛЬДИМИНОВ

А. С. НОРАВЯН, Р. Г. МИРЗОЯН, Ш. П. МАМБРЕЯН, А. П. МКРТЧЯН
 и С. А. ВАРТАНЯН

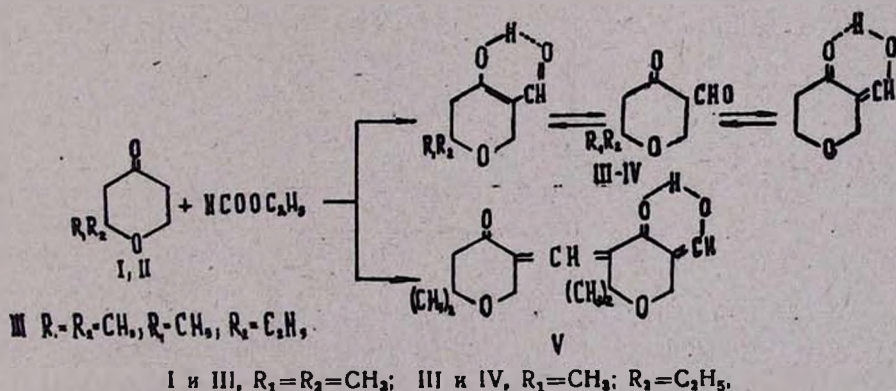
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мянжояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VI 1973

Описан синтез 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-формилтетрагидропиран-4-онов и некоторых их альдиминов.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Показано, что при формилировании 2,2-диметил- и 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-онов (I, II) в присутствии алкоголята натрия в эфире получают 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-формилтетрагидропиран-4-оны (III, IV). В ИК спектре найдены полосы поглощения: 1620 для сопряженной двойной связи, 1720 для C=O и 2720 см^{-1} для альдегидной C-H-связи. Для группы OH характерной частотой является поглощение в области 3500 см^{-1} , которое при разбавлении (с постоянным значением LC) не смещается, что говорит о внутримолекулярном характере водородной связи.



Масс-спектрометрией определены молекулярные веса III, IV, равные соответственно 156, 170.

В ЯМР спектре III наблюдается шестипротонный синглет при 1,2 м. д., соответствующий фрагменту $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$. Спектры показывают, что по соседству с этой группировкой находится метиленовая группа

(двухпротонный синглет 2,23 м. д.). Это исключает нахождение альдегидной группы в положении 3. Два протона при C_6 дают слабо расщепленный дуплет при 4,34 м. д. В области 3,9—4,3 м. д. наблюдается группа мультиплетных сигналов, эквивалентная 0,5 протонам, а при 8,9 м. д.—характерный синглет альдегидного протона, эквивалентный 1 протонной единице. Эти данные и наличие небольшого горба в области 7,2—7,35 м. д., соответствующего 0,5 протонным единицам, подтверждают возможность существования равновесной таутомерии III.

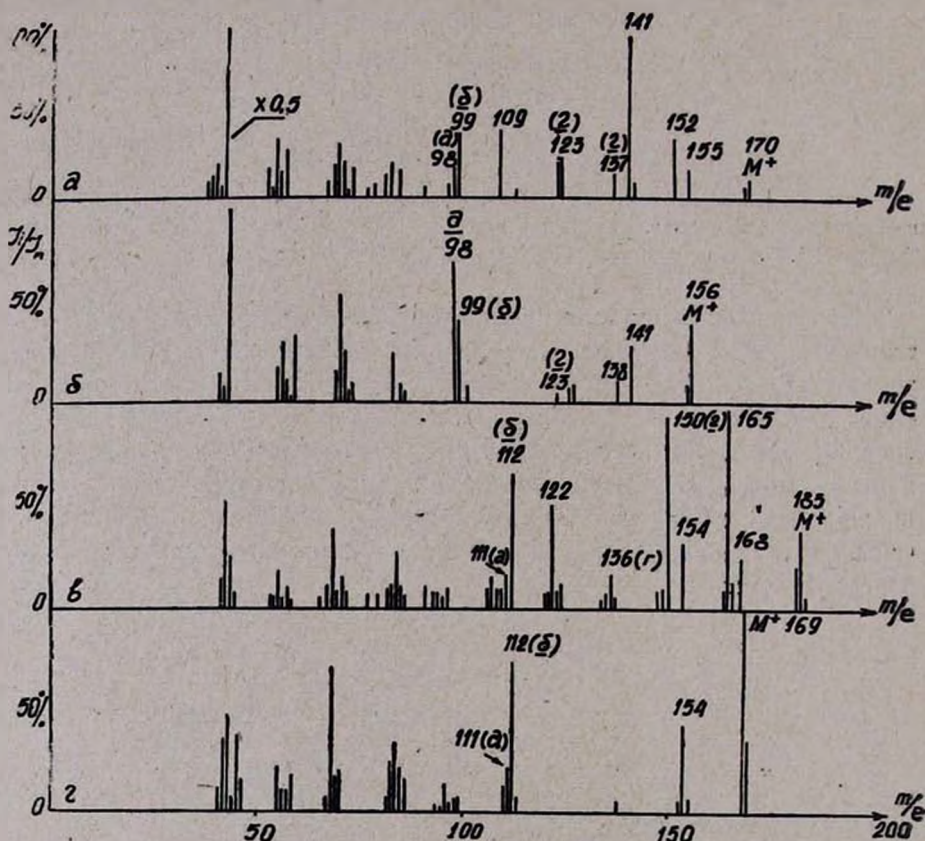
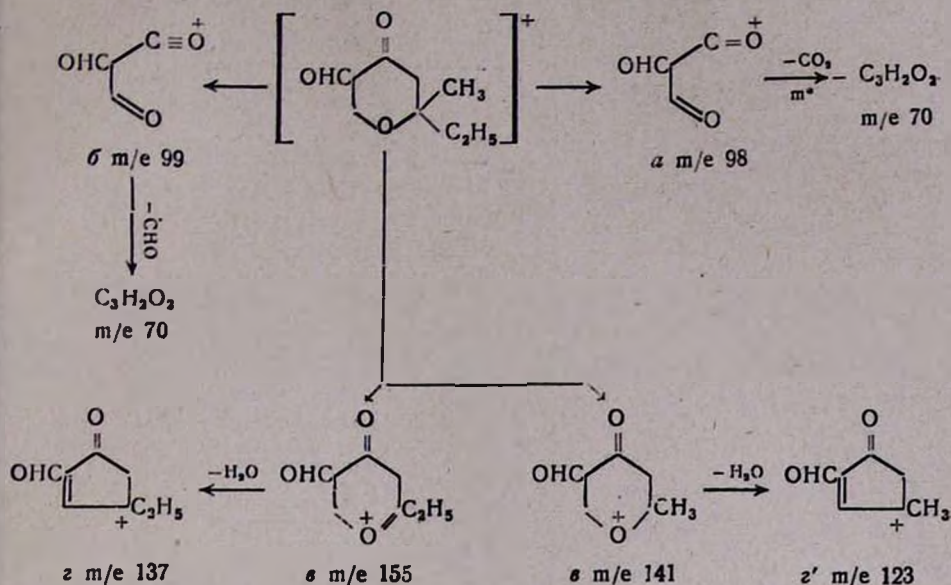


Рис. 1.

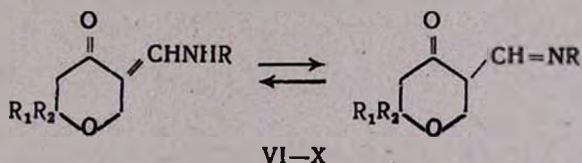
Масс-спектры соединений III, IV (рис.) также показывают наличие альдегидной группы не в 3, а в 5 положении в кольце. Все соединения содержат достаточно интенсивный пик молекулярного иона, распад которого, исходя из основных закономерностей распада циклогексаноны и некоторых производных тетрагидропирана [1—3], происходит по схеме:



Массовое число этих пиков при переходе от альдегидов к иминам увеличивается на 13 единиц, указывая на положение 5 альдегидной группы в кольце.

При этой реакции получается также продукт альдольной конденсации V. В ИК спектре найдены полосы поглощения 1620 (сопряж. двойная связь), 1720 (C=O), 2720 и 2820 (альдег. CH связь) и 3200—3600 см^{-1} (внутримолек. водородная связь).

При взаимодействии III с первичными аминами и IV с метиламином получают соответствующие продукты VI—X:



VI $\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; VII $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$; VIII $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$;
 IX $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; X $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$; $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$.

Для соединений VI—X найдены полосы поглощения сопряженной двойной связи 1610, 1650 (C=N), 1720 (C=O), 3272—3379 см^{-1} (NH). Все попытки гидрирования продуктов VI—X с Pt-катализатором по Адамсу и под давлением и нагреванием с LiAlH_4 оказались безуспешными. Масс-спектрометрией определены молекулярные веса VI—X, равные соответственно 169, 211, 231, 245, 183.

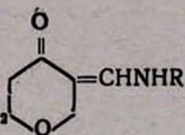
Экспериментальная часть

2,2-Диметил-5-формилтетрагидропиран-4-он (III). К смеси 0,5 л сухого эфира, 19,2 г (0,15 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 14,8 г

R₁R

Вещество	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм т. пл., °C	n _D ²⁰
VI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	85,6	129—132/2	1,5260
VII	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	90,0	48—50	—
VIII	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	86,6	74—75	—
IX	CH ₃ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	80,3	61—62	—
X	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	80,5	130—132/1	1,5512

Таблица



d_4^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
		н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
		С	Н	Н	С	Н	Н
1,0524	$C_9H_{15}NO_2$	63,64	13,63	8,65	63,95	13,82	8,23
—	$C_{12}H_{21}NO_2$	65,79	10,41	6,69	66,34	10,0	6,63
—	$C_{14}H_{21}NO_2$	77,12	7,66	6,30	77,42	7,83	6,06
—	$C_{15}H_{19}NO_2$	77,74	8,13	6,09	78,0	8,22	5,71
—	$C_{10}H_{17}NO_2$	65,23	9,37	7,48	65,57	9,29	7,65

(0,2 моля) свежеперегнанного над P_2O_5 этилформата и 4 мл этанола при перемешивании по кусочкам добавляется 3,45 г (0,15 г-ат) металлического натрия. Температура реакции поддерживается не выше 25° . Перемешивание продолжается 6 час. и реакционная смесь оставляется на ночь. Затем прибавляется 4 мл этилового спирта и смесь перемешивается еще 1 час, после чего добавляется 30 мл воды, эфирный слой отделяется и промывается 15 мл воды. Водный раствор подкисляется и экстрагируется эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промываются насыщенным раствором поваренной соли, высушиваются над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняются в вакууме. Получено 11,5 г (51,5%) III с т. кип. $98-100/8$ мм; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,0768. Найдено %: С 61,60; Н 8,52. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,51; Н 8,46. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. $154-155^\circ$. Найдено %: N 16,98. $C_{14}H_{16}N_4O_6$. Вычислено %: N 16,67. При этой реакции получено 3,5 г продукта альдольной конденсации V с т. кип. $190-192/5$ мм, n_D^{20} 1,4990. Найдено %: С 62,93; Н 8,10. $C_{14}H_{21}O_5$. Вычислено %: С 62,45; Н 7,80. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 173° . Найдено %: N 12,11. $C_{20}H_{25}N_4O_8$. Вычислено %: N 12,47.

2-Метил-2-этил-5-формилтетрагидропиран-4-он (IV). Аналогично из смеси 0,5 л эфира, 21,32 г (0,15 моля) 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она, 14,8 г (0,2 моля) этилформата, 4 мл этанола и 3,45 г (0,15 г-ат) металлического натрия получено 12,6 г (49,5%) IV с т. кип. $103-104/7$ мм; n_D^{20} 1,5173; d_4^{20} 1,0408. Найдено %: С 63,14; Н 8,06. $C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 63,53; Н 8,23. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. $87-88^\circ$. Найдено %: N 16,19. $C_{15}H_{18}N_4O_6$. Вычислено %: N 16,00.

Альдимины 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-формилтетрагидропиран-4-оны (VI—X). К одному молю 2,2-диметил- и 2-метил-2-этил-5-оксиметилтетрагидропиран-4-онов постепенно прибавляют 1 моль водного (метиламин) или спиртового раствора 25% амина. Реакция экзотермическая. Для завершения реакции смесь нагревают 2 часа при $85-90^\circ$. После отгонки растворителя продукт экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выходы и константы полученных альдиминов VI—X приведены в таблице.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ- ԵՎ 2-ՄԵԹԻԼ-2-ԷԹԻԼ-5-ՕՔՍԻՄԵԹԻԼԵՆՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Շ. Գ. ՄԱՄՐԱԵՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԿՐՏՅԱՆ
և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ստացված են 2,2-դիմեթիլ- և 2-մեթիլ-2-էթիլ-5-օքսիմեթիլէնտետրա-հիդրոպիրան-4-ոններ և նրանց մի քանի ալդիմինները:

Տետրահիդրոպիրանային օղակում օքսիմեթիլէնային խմբի տեղը որոշված է III, IV, VI, X-ի մասս-սպեկտրների տվյալներով:

SYNTHESIS OF 2,2-DIMETHYL- AND 2-METHYL-2-ETHYL-
-5-HYDROXYMETHYLENETETRAHYDROPYRAN-4-ONES AND
PREPARATION OF SOME OF THEIR ALDIMINES

A. S. NORAVIAN, R. G. MIRZOYAN, Sh. P. MAMBREYAN,
H. P. MKRTCHIAN and S. H. VARTANIAN

2,2-Dimethyl- and 2-methyl-2-ethyl-5-hydroxymethylenetetrahydro-
pyran-4-ones and some of their aldimines have been obtained. The
mass-spectra of the product have been investigated to determine the po-
sition of the hydroxymethylene group in the tetrahydropyran heterocycle.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. H. Williams, H. Budziklewicz, Z. Pelah, C. Djerassi, *Monatsh.*, **95**, 166 (1964).
2. J. Selbl, T. Gßremann, *Anal. chem.*, **197**, 33 (1963).
3. J. I. Stephen, A. M. Duffield, C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **33**, 2266 (1968).