ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXIX, № 4, 1976

УДК 547.1+547.811

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2,2-ДИМЕТИЛ-5-ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАН-4-ОНА

А. С. НОРАВЯН, Ш. П. МАМБРЕЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 15 IX 1975

Восстановлением 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она (II) алюмогидридом лития (АГЛ) при—55—60° получаются 2,2-диметил-5-метилентетрагидропиран-4-он (II), 2,2-диметил-5-метилентетрагидропиран-4-ол (III), а также соответствующий им димер IV.

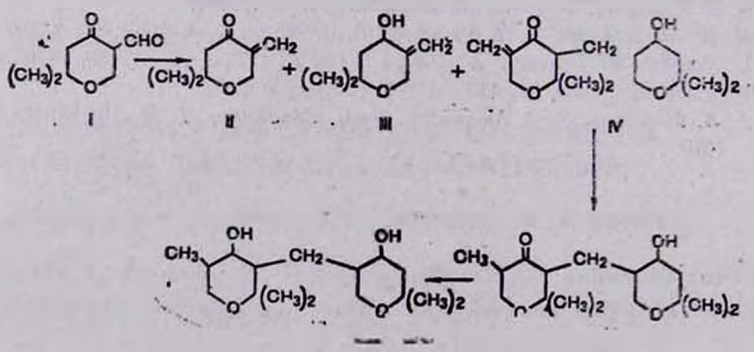
Структуры полученных веществ доказаны восстановлением в эпимерные спирты X, гидрированием (II,III,IV) и встречным синтезом.

Библ. ссылок 5.

Ранее нами был синтезирован 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-он и изучены некоторые его превращения [1].

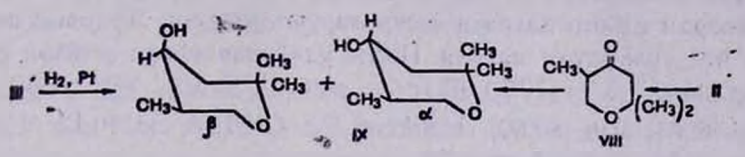
Целью настоящей работы является изучение продуктов гидрирования 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она (I) АГЛ.

Предполагалось [2], что гидрирование I должно было привести к 2,2-диметил-5-метилентетрагидропиран-4-ону и 2,2-диметил-5-формилдегидропирану, однако при —55—60° образовалась смесь трех продуктов (II,III,IV). Соединения II и III были выделены в виде одной фракции в соотношении 95:5 (ГЖХ). В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 1620, 1720, 3100, 3200—3600 $см^{-1}$, характерные для сопряженной двойной связи, кетовинильной и гидроксильной групп. Дальнейшее восстановление этой фракции (95 II:5III) приводит исключительно к образованию продукта III, в ИК спектре которого найдены полосы поглощения в областях 3100 и 3200—3600 $см^{-1}$, характерные для винильной и гидроксильной групп. Вторая фракция представляла собой чистый продукт IV, строение которого установлено данными ИК и масс-спектров.



Гидрированием винильной группы (II и IV) Pt-катализатором получены соответственно 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-он (VII) [3] и кетоспирт V, восстановлением V АГЛ—гликоль VI.

Гидрированием III над Pt-катализатором получен 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-ол, который, по данным ГЖХ, является смесью двух эпимеров в соотношении 65α: 35β. ГЖХ анализ проводился на хроматографе со стеклянной капиллярной колонкой длиной 50 *м* и с жидкой фазой—силиконом ХЕ-60 при 150°. Анализ на аналогичной колонке с использованием в качестве жидкой фазы ПЭГ-20000 показал наличие лишь одного вещества.



Для доказательства строения эпимерных спиртов пиранон VIII был восстановлен в соответствующие 4-пиранолы IX α, β. Конфигурация полученных спиртов устанавливалась на основании метода их получения [4,5] и данных ГЖХ.

Гидрирование пиранона VIII в системе боргидрид натрия—вода и изопропилатом алюминия приводит преимущественно к образованию спиртов с аксиальной гидроксильной группой, в то время как при восстановлении его в системе литий—жидкий аммиак—этанол образуется исключительно спирт с экваториальной гидроксильной группой. Следует отметить, что в отличие от пиперидолов аналогичной структуры в случае пиранолов IX α, β удерживаемый объем экваториального спирта при ГЖХ анализе на стеклянной колонке с использованием в качестве жидкой фазы силикона ХЕ-60 всегда меньше удерживаемого объема аксиального спирта.

При ТСХ R_f экваториального спирта больше R_f аксиального.

Экспериментальная часть

Восстановление 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она. К охлажденному до—55—60° раствору эфира, содержащему 4,5 *г* (0,1 моля) АГЛ в течение часа постепенно добавляют 18,3 *г* (0,1 моля) 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она (I). В течение 2 час. температуру реакционной смеси оставляют такой же. Через 12 час. комплекс АГЛ разлагают 60 *г* льда и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают две фракции: 1) 4,5 *г* (28%)—смесь 95% 2,2-диметил-5-метиленгетрагидропиран-4-она (II) и 5% 2,2-диметил-5-метиленгетрагидропиран-4-она (III) (ГЖХ), т. кип. 95—97°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4665, d_4^{20} 1,0310. MR_D 39,19, выч. 38,13. Найдено %: С 68,00; Н 8,44. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57. 2,4-Динитрофенилгидразон (ДНГГ) II, т. пл. 237° (из

сп.). Найдено %: N 17, 41. $C_{14}H_{16}N_4O_5$. Вычислено %: N 17,28. M 320 *m/e* 2) 6,1 *г* (21%) димера IV с т. кип. 146—150°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4830. Найдено %: C 68,63; H 9,10. $C_{16}H_2O_4$. Вычислено %: C 68,70; H 9,89. ДНФГ плавится при 258° (из сп.). M 282 m/e. В ИК спектре IV найдены полосы поглощения ν, *см*$^{-1}$: 1720, 3100 C=O и CH=CH$_2$, а также 3200—3600. Найдено %: N 11,89. $C_{22}H_{30}N_4O_7$. Вычислено %: N 12,41.

2,2-Диметил-5-метилентетрагидропиран-4-ол (III). К раствору 200 *мл* эфира, содержащему 1,1 *г* (0,03 моля) АГЛ, при 0° постепенно прибавляют 3,5 *г* (0,03 моля) II в 25 *мл* эфира. Смесь перемешивают при комнатной температуре 5 час. Комплекс разлагают при охлаждении 20% раствором едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют. Получают 2,5 *г* (70%) III с т. кип. 72°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4660, d_4^{20} 1,008. MR_D 39,63, выч. 39,00. Найдено %: C 67,18; H 10,13. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 67,52; H 9,86.

[*(2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-он-3-ил)-2,2-диметилтетрагидропиран-4-ол-3-илметан*] (V). 2 *г* (0,07 моля) IV в спирте гидрируют над Pt-катализатором. После удаления спирта остаток перегоняют. Получено 1,8 *г* (90,0%) V, т. кип. 120°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4810. Найдено %: C 67,64; H 9,69. $C_{16}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 67,84; H 9,54. ДНФГ, т. пл. 241°. Найдено %: N 12,00. $C_{22}H_{32}N_4O_7$. Вычислено %: N 12,07. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1720, 3200—3600, CO и OH групп.

[*(2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-ол-3-ил)-2,2-диметилтетрагидропиран-4-ол-3-илметан*] (VI). Из 2,2 *г* (0,06 моля) АГЛ, 1,8 *г* (0,06 моля) V аналогично III получают 1,9 *г* (85,9%) VI с т. кип. 139°/2 *мм*. n_D^{20} 1,4885. Найдено %: C 67,56; H 10,24. $C_{16}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 67,36; H 10,17. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3200—3600 OH группы.

2,2-Диметил-5-формилдегидропиран (VII). Из 0,042 *г* (0,001 моля) АГЛ, 7 *г* (0,041 моля) эфира при—50°, аналогично II, получают 3,5 *г* (65,9%) VII с т. кип. 76°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4885, d_4^{20} 1,0180, MR_D 38,55, выч. 38,13. Найдено %: C 68,27; H 8,83. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: C 68,57; H 8,57. ДНФГ, т. пл. 215—216° (спирт). Найдено %: N 17,39. $C_{14}H_{16}N_4O_5$. Вычислено %: N 17,28.

2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-он (VIII). 3,5 *г* (0,03 моля) II гидрируют над Pt-катализатором. Получено 2,5 *г* (80,0%) VIII, т. кип. 66°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4660, ДНФГ, т. пл. 148° [3].

2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-ол (IX α, β). а) Смесь 2,5 *г* III (0,02 моля), 50 *мл* этилового спирта гидрируют в присутствии Pt-катализатора. После отгонки спирта перегонкой получают 2 *г* (80%) смеси эпимеров IX α, β в процентном соотношении 65α:35β с т. кип. 77—78°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4600. R_{f_α} 0,67, R_{f_β} 0,46 (Al_2O_3 II ст. активности, этилацетат—бензол, 6 : 4). Найдено %: C 66,62; H 8,11. $C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: C 66,64; H 8,17.

б) К раствору 5 *г* (0,03 моля) пиранона VIII в 200 *мл* жидкого аммиака и 1 моля абс. спирта добавляют 1,5 *г* лития. После обесцвечива-

ния раствора аммиак испаряют и к остатку добавляют воду. Органические продукты экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают водой, высушивают над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт перегоняют. Получают 3,5 *г* (70%) α-эпимера с т. кип. 71°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4598, d_4^{20} 0,9952. MR_D 39,63, выч. 40,11. R_f 0,67 (этилацетат—бензол, 6 : 4). Найдено %: C 66,60; H 8,12.

в) К 5 *г* (0,03 моля) пиранона VIII в 30 *мл* воды при 0° добавляют 1 *г* боргидрида натрия, выдерживают 30 мин., затем оставляют 6 час. при комнатной температуре. Добавляют эфир, продукт высаливают карбонатом калия. Объединенные эфирные вытяжки промывают водой и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира продукт перегоняют. Получено 3,7 *г* (74%) смеси эпимеров (30α : 70β) с т. кип. 74°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4603.

г) Раствор 5 *г* (0,04 моля) пиранона VIII, 0,04 моля изопропилата алюминия в 100 *мл* сухого изопропилового спирта нагревают на водяной бане так, чтобы в одну минуту отгонялось 5—10 капель дистиллята. После отрицательной пробы на ацетон большую часть изопропилового спирта отгоняют при слегка пониженном давлении. Остаток охлаждают до 40° и гидролизуют соляной кислотой. Маслянистый слой отделяют, промывают водой и перегоняют. Получено 3,2 *г* (68%) смеси эпимеров (24α : 76β) с т. кип. 81°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4607.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-5-ՖՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ՈՆԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Շ. Պ. ՄԱՄԲՐԵՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-5-ֆորմիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնը լիթիումի ալյումոհիդրիդով—50—60° վերականգնելիս ստացվում են II և III պրոդուկտները և նրանցից ստացվող IV դիմերը։ II և IV վերականգնումը լիթիումի ալյումոհիդրիդով բերում է III և VI, իսկ II, III և IV հիդրումը Pt *կատալիզատորով՝ VIII պիրանոնի երկու էպիմեր սպիրտների (IX) (65α։ 35β) և գլիկոլի (VII). α, β-էպիմեր սպիրտների IX կառուցվածքն ապացուցված է հանդիպակաց սինթեզներով։*

Ցույց է տրված, որ գազ-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի ժամանակ β-էպիմերի սպիրտի ազդանշանը դուրս է գալիս ավելի արագ, քան a*-էպիմեր սպիրտինը։*

REDUCTION OF 2,2-DIMETHYL-5-FORMYLTETRAHYDRO-PYRAN-4-ONE

A. S. NORAVIAN, Sh. P. MAMBREYAN and S. H. VARTANIAN

Reduction of 2,2-dimethyl-5-formyltetrahydropyran-4-one with $LiAlH_4$ at —50—60° produces 2,2-dimethyl-5-methylentetrahydropyran-4-one and

2,2-dimethyl-5-formyldehydropyran and their dimers. Reduction of the first compound with $LiAlH_4$ and further reduction of the produced compounds platinium catalysis has been extensively studied and their structures determined. Special attention has been paid for the determination of the structures of two epimeric alcohols of 2,2,5-trimethyltetrahydropyran-4-ol and the corresponding pyrane and it has been shown that the chromatographic retention time of the e-epimeric alcohol is shorter than that of the a-epimeric form.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. С. Норавян, Р. Г. Мирзоян, Ш. П. Мамбреян, Л. П. Мкртчян, С. А. Вартанян*, Арм. хим. ж., 27, 581 (1974).
2. *A. S. Dreiging, J. A. Hartman*, Am. Chem. Soc., 75, 939 (1953).
3. *И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская*, Изв. АН СССР, 1947, 205.
4. *Э. А. Мистрюков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1826.
5. *Г. Т. Катвелян, Э. А. Мистрюков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1809.