

СИНТЕЗ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ГИДРАЗИНТЕТРАГИДРОПИРАНА

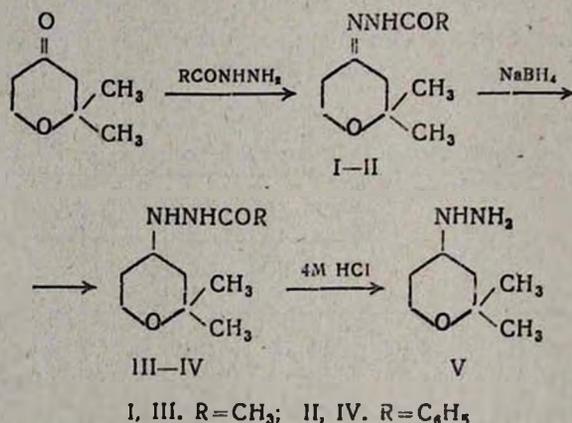
Р. С. ВАРТАНЯН, Л. О. АВЕТЯН, С. А. КАРАМЯН и Р. А. АКОПЯН

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

Поступило 30 XII 1982

В литературе описано большое число 4-функционально замещенных производных 4-Н-тетрагидропиранов, однако отсутствуют сведения о 4-гидразинтетрагидропиранах [1]. Последние могут явиться исходными для синтеза ряда неконденсированных бигетероциклических соединений, представляющих интерес в качестве биологически активных веществ.

Попытки получения 2,2-диметил-4-гидразинтетрагидропирана взаимодействием 2,2-диметил-4-хлортетрагидропирана с гидразином [1, 3] или же 2,2-диметил-4-аминотетрагидропирана с гидроксилламин-О-сульфонокислотой [4] к успеху не привели. Препаративный путь получения был разработан исходя из 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она—взаимодействием его с гидразидами уксусной или бензойной кислот с последующим восстановлением образовавшихся гидразонов в гидразины [5] и кислотным гидролизом по схеме:



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Хром-4» на стеклянных набивных колонках с использованием 5% силикона ХЕ-60 на хромато-не N-AW, силианизированном ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60».

Ацилгидразоны 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I, II). Смесь 0,1 моля 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она и 0,1 моля ацетил- или бензоилгидразина перемешивают 10—15 мин. Наблюдается повышение температуры реакционной смеси на 5—10°, после чего содержимое колбы

кристаллизуется. При использовании бензоилгидразина после образования кристаллического вещества добавляют 25 мл этилового спирта, нагревают до растворения образовавшегося осадка и перемешивают 1 ч при этой же температуре, после чего спирт отгоняют при низком давлении. Продукт перекристаллизовывают из ацетона.

Выход I 17,5 г (95,1%), т. пл. 127—128°. Найдено %: С 58,58; Н 8,67; N 14,80. $C_9H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: С 58,67; Н 8,75; N 15,21. ИК спектр, cm^{-1} : 1560 (C=N), 1670 (NCO), 3200 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3 + TMC$), δ , м. д.: 1,16 с (6H, $2CH_3$), 1,6—2,5 м (4H, 3 и 5- CH_2), 2,16 с (3H, CH_3CO), 3,6—3,93 м (2H, CH_2O), 10,06 с (1H, NHCO).

Выход II 24,15 г (98,1%), т. пл. 160°. Найдено %: С 68,40; Н 7,24; N 11,60. $C_{14}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 68,26; Н 7,37; N 11,37; ИК спектр, cm^{-1} : 1670 (NCO); 1580 (C=N), 3200—3300 (NH). ПМР спектр ($CCl_4 + TMC$), δ , м. д.: 1,16 с (6H, $2CH_3$), 2,23—2,5 м (4H, 3 и 5- CH_2), 3,56—3,9 м (2H, CH_2O), 7,83 м (5H, C_6H_5), 9,26 с (1H, NHCO).

1-Ацетил-2-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)гидразин (III). К 0,1 моля ацилгидраза I или II в 50 мл воды в течение 5 ч порциями добавляют 0,2 моля (7,6 г) боргидрида натрия. Смесь перемешивают 20 ч при комнатной температуре. Насыщают углекислым калием. Органический слой экстрагируют хлороформом, высушивают над серноокислым магнием. После удаления растворителя перегонкой получают 15,9 г (85,49%) III, т. кип. 154—156°/2 мм. Найдено %: С 58,01; Н 9,91; N 15,25. $C_9H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 57,99; Н 9,73; N 15,02. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (NCO), 3200—3300 (NH). ПМР спектр ($CCl_4 + TMC$), δ , м. д.: 0,83 с (6H, $2CH_3$), 1,16—1,6 м (4H, 3'- CH_2 и 5'- CH_2), 1,6 с (3H, CH_3CO), 2,46—3,06 м (1H, 4'-CH), 3,1—3,56 м (2H, CH_2O), 4 с (1H, NH), 8,63 с (1H, NHCO).

1-Бензоил-2-(2',2'-диметилтетрагидропиран-4'-ил)гидразин (IV). Аналогично получают IV. Выход 20,9 г (84,4%), т. пл. 95°. Найдено %: С 68,36; Н 7,98; N 11,48. $C_{14}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 68,68; Н 8,11; N 11,28. ИК спектр, cm^{-1} : 1680 (NCO), 3245 (NH). ПМР спектр ($CDCl_3 + TMC$), δ , м. д.: 1,13 с и 1,23 с (6H, $2CH_3$), 1,36—2 м (4H, 3'- CH_2 , 5'- CH_2), 3—3,4 м (1H, 4'-CH), 4,93 с (1H, NH), 7,3—8 м (5H, C_6H_5), 8,83 с (1H, NHCO).

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-илгидразин (V). Смесь 0,1 моля ацилгидразина III или IV, 6 мл 4M соляной кислоты и 60 мл этилового спирта кипятят 5—6 ч, спирт и воду отгоняют до достижения температуры 104—105°. Охлаждают, порциями добавляют 19 г гидроокиси натрия, экстрагируют эфиром, высушивают над гидроокисью натрия и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Выход 9,3 г (64,6%), т. кип. 90°/1 мм, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 0,9892. Найдено %: С 58,50; Н 11,32; N 20,01. $C_7H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 58,25; Н 11,17; N 19,41. ИК спектр, cm^{-1} : 3200—3400 (NH). ПМР спектр ($CCl_4 + TMC$), δ , м. д.: 1,06 с (6H, $2CH_3$), 1,23—1,9 м (4H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 2,6—2,76 м (1H, 4-CH), 2,86 с (3H, NH—NH₂), 3,33—3,66 м (2H, CH_2O).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Вартамян, Арм. хим. ж., 34, 728 (1981).
2. И. И. Гриндберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 32, 874 (1962).
3. I. H. Blal, W. K. Hoya, H. A. Lelser, J. Am. Chem. Soc., 81, 2527 (1959).
4. R. Ohme, E. Sermit, H. Sterk, J. Pr. Chem., 37, 257 (1968).
5. J. R. Nulu, J. Nematollahi, Tetrah. Lett., 17, 1321 (1969).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 126—127 (1984 г.)

УДК 547.23+547.233/223+542.951.8+542.958

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXV. БРОМИРОВАНИЕ ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН, Б. В. НЕЛЮБИН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 I 1983

Тетра- и гексабромпроизводные циклододекатриена (ЦДДТ)—1,2,5,6-тетрабром-9-циклододецен (I) и 1,2,5,6,9,10-гексабромциклододекан (II)—находят широкое применение в качестве антипиренов. Бромирование ЦДДТ обычно осуществляется элементарным бромом [1].

Как известно, для бромирования непредельных соединений широко применяются комплексы брома [2—4]. Настоящая работа посвящена бромированию ЦДДТ комплексом 1,4-бис-приметиламмоний-2-бутендибромид—бром (1/1) (III), описанным нами ранее [5, 6]. При бромировании ЦДДТ комплексом III нам удалось, меняя молярное соотношение комплекса и ЦДДТ (1 : 1, 1 : 2), получить не описанные в литературе 1,2-дибром-5,9-циклододекадиен и 1,2,5,6-тетрабром-9-циклододецен [1]. При 4-кратном избытке комплекса III была получена смесь I и II (по данным ПМР, соотношение ~ 1 : 4). При бромировании вышеназванной смеси или тетрабромида I элементарным бромом при 20—25° получается гексабромид II.

