

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5-ТРИМЕТИЛ-5-АЛКИЛ-4-МЕТИЛЕНФУРАНИДОНОВ-3

С. А. ВАРТАНЯН, Ш. Л. ШАХБАТЯН, Р. А. АКОПЯН и М. М. ВАРТАНЯН

Иститут тонкой органической химии АН Армянской ССР

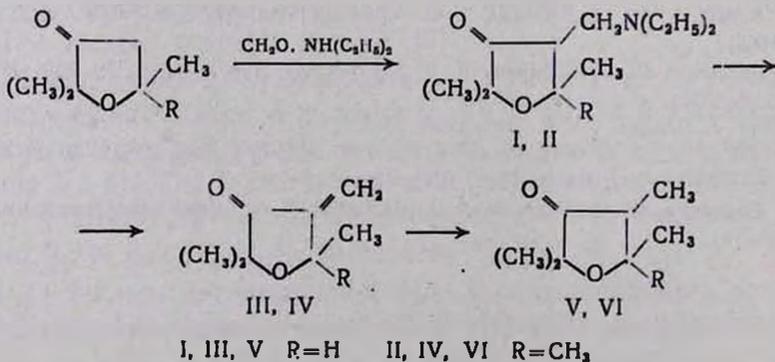
Поступило 28 III 1969

Аминометилированием 2,2,5-триметил- и 2,2,5,5-тетраметилфуранидонов-3 и последующим отщеплением аминогруппы получены соответствующие метиленфуранидоны. Осуществлены реакции присоединения аминов, а также реакции конденсации с соединениями, имеющими активную метиленовую группу. Изучены некоторые превращения полученных продуктов. Установлено, что метиленфуранидоны с гидразином и фенилгидразином образуют ожидаемые пиразолины.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

В предыдущих сообщениях [1, 2] был описан ряд превращений 2,2,5-триметил- и 2,2,5,5-тетраметилфуранидонов-3.

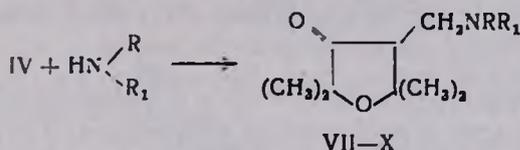
В данной работе мы изучали некоторые превращения этих фуранидонов. Аминометилирование 2,2,5-триметил- и 2,2,5,5-тетраметилфуранидонов-3 гладко проходит при нагревании смеси параформальдегида, диэтиламина с исходными фуранидонами-3 в растворе диоксана. Прибавление к реакционной смеси незначительного количества безводного хлорного железа увеличивает выход продукта реакции. При этом получают соответствующие аминифуранидоны I, II, которые в вакууме (6 мм) перегоняются без разложения, однако при перегонке в небольшом вакууме (12—14 мм) отщепляют молекулу диэтиламина с образованием соответствующих 4-метиленфуранидонов-3 (III, IV). Отщепление происходит также при нагревании аминокетона II с водой.



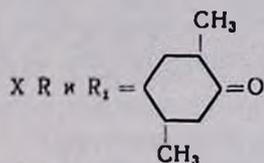
Структура метиленфуранидонов-3 (III, IV) установлена спектрально. В ИК спектрах найдены характерные полосы C=C-связи в области 1640 см^{-1} , карбонильной группы 1730 см^{-1} , винилиденовой группы, 3080 см^{-1} и группы C—O—C, 1065 см^{-1} .

Метиленфуранидоны, как α,β -ненасыщенные кетоны, были подвергнуты ряду превращений. При гидрировании метиленфуранидоны III, IV в растворе этилового спирта в присутствии Pt-катализатора поглощают по одной молекуле водорода с образованием соответствующих насыщенных фуранидонов V, VI.

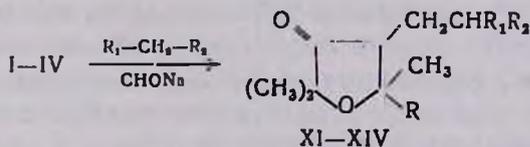
Присоединение аминов к 4-метиленфуранидону-3 (IV) приводит к образованию соответствующих β -аминокетонов (II, VII—X):



VII R=H, R₁=C₆H₅; VIII R=H, R₁=*n*-C₈H₄-CH₃; IX R и R₁=пентаметилен;

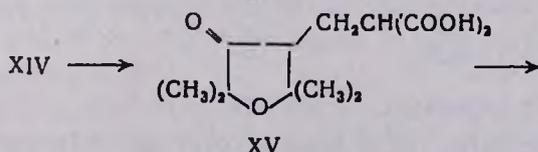


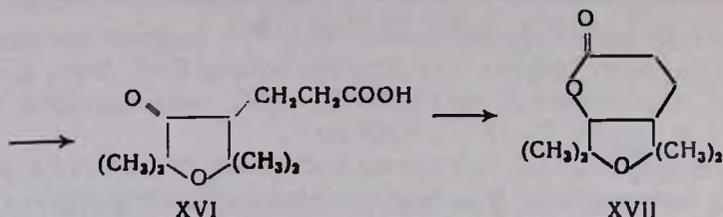
Метиленфуранидоны III, IV, а также соответствующие им диэтил-аминофуранидоны I, II, конденсируются с ацетоуксусным и малоновым эфирами в присутствии метилата натрия с образованием дикетозэфиров XI, XII и кетодиэфиров XIII, XIV, соответственно:



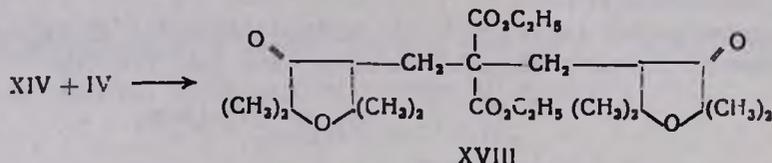
XI R=H, R₁=COCH₃, R₂=CO₂C₂H₅; XII R=CH₃, R₁=COCH₃, R₂=CO₂C₂H₅;
XIII R=H, R₁=R₂=CO₂C₂H₅; XIV R=CH₃, R₁=R₂=CO₂C₂H₅.

Продукт конденсации с малоновым эфиром XIV подвергнут омылению с образованием дикарбоновой кислоты XV, декарбоксилирование которой приводит к кетонокислоте XVI. Гидрирование последней привело к получению фуранолактона XVII:

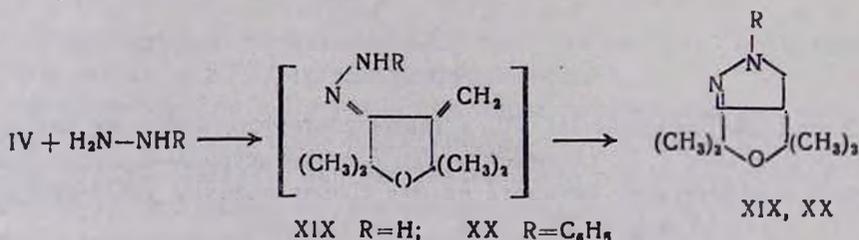




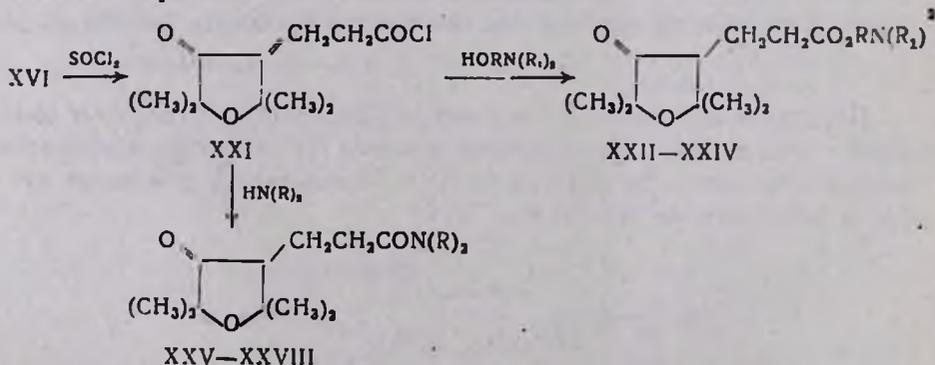
Кетодиэфир XIV конденсирован с новой молекулой метиленфуранидона IV; при этом получен дикетодиэфир XVIII.



Реакция метиленфуранидона-3 (IV) с гидразингидратом и фенилгидразином приводит к образованию пиразолинов XIX, XX. Структура пиразолинов установлена спектрально. В ИК спектрах обнаружены поглощения, характерные для $\text{C}=\text{N}$ -(1630 см^{-1}) и NH -(3300 см^{-1}) групп. (Последнее для продукта, полученного из гидразингидрата). Характерная частота винилиденовой группы не обнаружена.



При нагревании кетокислоты XVI с хлористым тионилем в растворе абсолютного бензола получен хлорангидрид XXI, который без очистки введен в реакцию с аминоспиртами; получены аминоэфиры XXII—XXIV. Взаимодействием аммиака, диметил- и диэтиламинов с хлорангидридом XXI синтезированы амиды XXV—XXVII:



XXII R=C₂H₅, R₁=CH₃; XXIII R=C₂H₅, R₁=C₂H₅; XXIV R=C₃H₇, R₁=C₂H₅;
XXV R=H; XXVI R=CH₃; XXVII R=C₂H₅; XXVIII (R)₂=пентаметилен.

Экспериментальная часть

Аминометилирование 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3. В колбу помещено 11,5 г параформа, 42 мл диэтиламина, 75 мл диоксана, 54 г 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 [3] и 1,5 г тщательно растертого хлорного железа. Смесь при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 6 часов. Охлажденная смесь отделена от катализатора. После отгонки диоксана остаток перегнан в вакууме. Получено 16 г (27,1%) 2,2,5,5-тетраметил-4-метиленфуранидона-3 (IV) (см. ниже) и 52 г (60%) 2,2,5,5-тетраметил-4-диэтиламинометилфуранидона-3 (II). Константы приведены в таблице 1.

Аминометилирование 2,2,5-триметилфуранидона-3. Из 25 г 2,2,5-триметилфуранидона-3 [4] в 50 мл диоксана, 14 мл диэтиламина, 5,2 г параформа и 1 г FeCl_3 вышеописанным способом получено 24 г (57,5%) аминифуранидона I и 6 г (22%) метиленфуранидона-3 (III) (см. ниже). Константы приведены в таблице 1.

2,2,5,5-Тетраметил-4-(N-пиперидил)метиленфуранидон-3 (IX). К 5 г метиленфуранидона IV при комнатной температуре добавлено 5 г пиперидина. Температура реакционной смеси поднялась до 40°. Продукт отогнан. Получено 6,9 г (89%) аминифуранидона IX. Получение остальных аминифуранидонов VII, VIII, X проведено аналогичным образом. Константы полученных аминифуранидонов приведены в таблице 1.

При перегонке 44 г 2,2,5,5-тетраметиламинометилфуранидона (II) получено 27 г (91%) 2,2,5,5-тетраметил-4-метиленфуранидона-3 (IV). Т. кип. 54°/16 мм; n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 0,9263. M_{RD} найдено 43,54, вычислено 42,74. Найдено %: С 69,81; Н 9,23. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,1; Н 9,09.

Смесь 5 г аминометилфуранидона-3 (II) и 25 мл воды нагревалась на водяной бане при 60° в течение 1 часа. Смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,3 г (97%) метиленфуранидона IV. Константы совпали с константами вышеописанного образца.

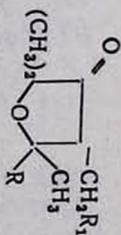
При перегонке 21 г аминометилфуранидона I получено 10,9 г (79%) метиленфуранидона III. Т. кип. 42°/10 мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,9494; M_{RD} найдено 38,47, вычислено 38,13. Найдено %: С 68,41; Н 8,10. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 68,50; Н 8,57.

2,2,4,5,5-Пентаметилфуранидон-3 (VI). 5 г метиленфуранидона IV гидрировано в присутствии Pt-катализатора в растворе этилового спирта. Поглощено 0,9 л водорода вместо требуемых по теории 0,8 л. Получено 4,2 г фуранидона VI.

Гидрирование метиленфуранидона III проведено аналогично предыдущему. Из 4 г получено 3,2 г фуранидона V. Константы фуранидонов V, VI приведены в таблице 1.

2,2,5,5-Тетраметил-4-(β -ацетил- β -карбэтоксизтилфуранидон-3 (XII). а) К 10 г метиленфуранидона IV прибавлено 8,5 г ацетоуксусного эфира и 0,5 мл 7%-ного раствора метилата натрия. Наблюдается рез-

Таблица 1



R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °С/ммк	Т. пл., °С	Молекулярная формула	M _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _D				Анализ, %				Пикрат		
								найдено		вычислено		найдено		вычислено		°С пл.	анализ на N, %	
								C	H	N	O	C	H	N	най-		вычис-	
Н	Н	80	47/14	—	C ₈ H ₁₄ O ₂	1,4140	0,9204	38,37	38,59	67,49	9,63	—	67,60	9,85	—	—		
СН ₃	Н	83	52/14	—	C ₉ H ₁₆ O ₂	1,4240	0,9202	43,25	43,21	69,00	10,55	—	69,23	10,25	—	—		
Н	N(C ₂ H ₅) ₂	60	89/6	—	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ N	1,4490	0,9328	61,01	61,24	67,83	11,01	6,33	67,60	10,79	6,57	122	12,13	
СН ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	61	97,5/6	—	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N	1,4510	0,9286	65,82	65,92	68,84	10,95	6,06	68,72	11,01	6,16	130	11,83	
СН ₃	пиперидил	90	98/2,5	—	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ N	1,4685	0,9755	68,17	68,11	70,00	10,50	5,90	70,20	10,40	5,85	154	12,00	
СН ₃	НН—С ₆ H ₅	79	134/3,5	—	C ₁₈ H ₂₁ O ₂ N	1,5260	—	—	—	73,40	8,25	5,39	72,93	8,50	5,66	146	11,40	
СН ₃	n-НН—С ₆ H ₄ —СН ₃	43	139/3,5	—	C ₁₈ H ₂₃ O ₂ N	—	—	—	—	—	—	5,50	—	—	5,36	143	11,60	
СН ₃		90	150/4	89	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	—	—	—	—	67,90	9,80	5,31	68,32	9,60	4,98	—	—	
Н	HC(COCH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅	73	145/6,5	—	C ₁₄ H ₂₃ O ₅	1,4520	1,0630	68,24	67,97	62,00	8,05	—	62,22	8,15	—	—		
СН ₃	HC(COCH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅	81,3	135/4	—	C ₁₅ H ₂₃ O ₅	1,4615	1,0597	73,50	72,59	63,71	8,75	—	63,38	8,45	—	—		
Н	CH(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	80	150/5	—	C ₁₀ H ₁₆ O ₆	1,4480	1,0839	74,34	74,22	60,10	8,40	—	60,00	8,00	—	—		
СН ₃	CH(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	88	147/3,5	—	C ₁₆ H ₂₀ O ₆	1,4510	1,0522	79,35	78,85	61,10	8,26	—	61,14	8,62	—	—		
СН ₃	CH(COOH) ₂	—	—	126	C ₁₂ H ₁₈ O ₆	—	—	—	—	55,80	7,50	—	55,81	6,99	—	—		
СН ₃	СН ₂ COOH	62	154/4	54	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	—	—	—	—	61,30	8,60	—	61,68	8,41	—	—		

кое повышение температуры смеси. Затем к смеси было добавлено 6 мл воды, смесь экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 15 г дикетоэфира XII.

Конденсация метиленфуранидонов III, IV, а также диэтиламинометилфуранидонов I, II с ацетоуксусным и малоновым эфирами проведена аналогичным образом. В случае диэтиламинометилфуранидонов смесь нагревается при 55—60° в течение 1,5 часа. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

К 4 г кетодиэфира XIV прибавлено 2 г метиленфуранидона IV и 0,5 мл раствора CH_3ONa . После обычной обработки и отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 4,8 г (80%) дикетодиэфира XVIII. т. пл. 118° (из петролейного эфира). Найдено %: С 64,35; Н 8,25. $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_8$. Вычислено %: С 64,1; Н 8,54.

2,2,5,5-Тетраметил-4-карбоксиэтилфуранидон-3 (XVI). К смеси 12,5 г КОН и 65 мл CH_3OH при комнатной температуре добавлено 25 г кетодиэфира XIV. Наблюдается разогревание смеси. Через 3 часа вся масса закристаллизовалась. После подкисления смесь экстрагирована эфиром. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Взято 2 г кристаллов, т. пл. 126° (из бензола). Остальная часть перегнана в вакууме. При 150° произошла бурная реакция декарбоксилирования. Получено 10,5 г (62%) кетокислоты XVI. Т. пл. 54° (из гептана). Константы приведены в таблице 1.

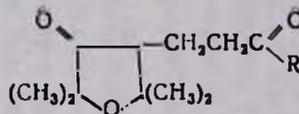
Фуранолактон XVII. К смеси 3,5 г кетокислоты XVI и 50 мл абсолютного этилового спирта при 8° маленькими кусками в течение 1,5 часа добавлено 2,5 г натрия, после чего смесь нагревалась в течение 20 минут при 45°. После отгонки спирта в слабом вакууме при охлаждении водой к остатку добавлена концентрированная соляная кислота до слабой реакции (конго). Получено 2,5 г (79%) фуранолактона XVII. Т. кип. 128°/7 мм; n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 1,0443; M_{RD} найдено 51,43, вычислено 51,89. Найдено %: С 66,98; Н 9,30. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено %: С 66,66; Н 9,09.

4,4,6,6-Тетраметилфуранидинопиразолин-2 (XIX). К 18 г 2,2,5,5-тетраметил-4-метиленфуранидона-3 при комнатной температуре добавлено 6 г гидразингидрата. При этом наблюдалось резкое повышение температуры. Через 10 минут вся смесь закристаллизовалась. Получено 17,6 г (89%) пиразолина XIX. Т. пл. 80° (из смеси петролейного эфира и бензола). Найдено %: С 63,87; Н 9,29; N 17,02. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Вычислено %: С 64,28; Н 9,52; N 16,66.

Из 10 г винилкетона IV и 8,2 г фенилгидразина аналогичным образом получено 13,9 г (88%) пиразолина XX. Т. пл. 116° (из декана). Найдено %: С 73,52; Н 8,32; N 11,03. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Вычислено %: С 73,77; Н 8,19; N 11,47.

Хлорангидрид кетокислоты XVI. К смеси 7,2 г кетокислоты XVI и 40 мл абсолютного бензола при 60—65° по каплям в течение 15 минут добавлено 8 г тионилхлорида, растворенного в 15 мл абсолютного бензола. Смесь нагревалась в течение 5 часов. После отгонки бензола оста-

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ, %						Т. пл., °C		Анализ, %			
							найдено	вычислено	найдено			вычислено			оксалат	подметля	найдено		вычислено	
									С	Н	N	С	Н	N			N	J	N	J
CH ₃) ₂ NC ₂ H ₄ O	83	134/1,5	—	C ₁₅ H ₂₇ O ₄ N	1,4580	1,0137	76,68	76,51	62,90	9,18	4,98	63,15	9,47	4,91	108	93	3,88	30,20	3,73	29,74
(C ₂ H ₅) ₂ NC ₂ H ₄ O	93	150/2	—	C ₁₇ H ₃₁ O ₄ N	1,4570	0,9858	86,45	85,75	65,07	10,30	4,75	65,10	9,90	4,47	100	79	3,90	28,28	3,47	27,91
(C ₂ H ₅) ₃ NC ₂ H ₄ O	70	164/3	—	C ₁₈ H ₃₃ O ₄ N	1,4531	0,9738	90,77	90,37	65,83	10,31	4,01	66,05	10,09	4,28	96	95	3,68	27,50	3,35	27,10
NH ₂	90	—	53	C ₁₁ H ₁₉ O ₃ N	—	—	—	—	62,33	8,68	6,43	61,97	8,92	6,57	—	—	—	—	—	—
N(CH ₃) ₂	92	—	71	C ₁₃ H ₂₃ O ₃ N	—	—	—	—	64,61	9,85	5,71	64,73	9,54	5,80	—	—	—	—	—	—
N(C ₂ H ₅) ₂	88	148/3	—	C ₁₅ H ₂₇ O ₃ N	1,4680	0,9994	74,80	74,87	67,37	9,68	5,12	66,90	10,03	5,20	—	—	—	—	—	—
	90	—	67	C ₁₆ H ₂₇ O ₃ N	—	—	—	—	68,57	9,63	4,77	68,32	9,60	4,98	—	—	—	—	—	—

ток перегнан в вакууме. Получено 6,4 г (79%) хлорангидрида XXI. 1. кип. 96° при 3 мм. Продукт введен в реакцию с аминоспиртами в сыром виде.

Получение аминоэфира XXII. К смеси 6,4 г хлорангидрида XXI и 30 мл абсолютного бензола при 5° по каплям в течение 10 минут добавлено 5,4 г диметиламиноэтанола, растворенного в 5 мл абсолютного бензола. Смесь нагревалась в течение 5 часов. После подкисления соляной кислотой (10 мл) бензольный слой отделен от воды. Водная часть высолена углекислым калием, экстрагирована эфиром и высушена сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6,5 г (83%) аминоэфира XXII. Другие аминоэфиры получены аналогичным способом. Константы приведены в таблице 2.

Синтез амида XXV. Через смесь 1 г хлорангидрида XXI и 30 мл сухого эфира пропущен ток сухого аммиака. Сразу выпадают белые кристаллы хлористого аммония. После отгонки эфира из фильтра осталось 0,8 г (90%) белых кристаллов (из гептана). Другие амиды синтезированы аналогично. Константы полученных амидов приведены в таблице 2.

ԶԱԳՆՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

2,2,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-5-ԱԼԿԻԼ-4-ՄԵԹԻԼԵՆՖՈՒՐԱՆԻՆ-3-ՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՑՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Չ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Շ. Լ. ՇԱՂԱԲՅԱՆ, Ռ. Հ. ՀԱԿՈՐՑԱՆ և Մ. Մ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մմինամեթիլման ռեակցիան երեք- և չորստեղակալված տետրահիդրոֆուրանիդոնների հետ կատարելով ստացվում են դիալկիլամինամեթիլֆուրանիդոններ (I, II), վերջիններս թորելիս կամ ջրային միջավայրում տաքացնելիս ճեղքվում են, առաջացնելով 4-մեթիլենֆուրանիդոններ (III, IV), որոնք խիստ ռեակցիոնընդունակ միացություններ են: Նրանց օգնությամբ կարելի է սինթեզել բազմաթիվ միացություններ: Ալկոհոլատի ներկայությամբ կոնդենսվում են ակտիվ մեթիլեն խումբ պարունակող միացությունների հետ (ացետոքացախաթթվական և մալոնաթթվական էսթերներ): Իրագործված է մի շարք ամինների միացումը 4-մեթիլենֆուրանիդոններին (VII—X): Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների զանազան փոխարկությունները: Սինթեզված են այդ փոխարկումներից ստացված β-(2,2,5-տետրամեթիլ-տետրահիդրոֆուրանիդոն-3-իլ-4)պրոպիոնաթթվի (XVI) մի շարք ամինաէսթերներ և ամիդներ: Պարզված է, որ տետրատեղակալված 4-մեթիլենտետրահիդրոֆուրադոն-3-ը հիդրազինի և ֆենիլհիդրազինի հետ առաջացնում է սպասվելիք բիցիկլիկ պիրազոլիններ (XIX, XX):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27, 2961 (2957).
2. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Э. Л. Асоян, Арм. хим. ж., 20, 438, 741 (1967).
3. G. Dupont, Ann. chim., 30, 485 (1913).
4. C. Mannich, C. Hellner, Ber., 55, 360 (1922).