

СИНТЕЗ 1-(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ-4)- БУТАНДИОНА-1,3

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. С. ШАГИНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 8 VI 1981

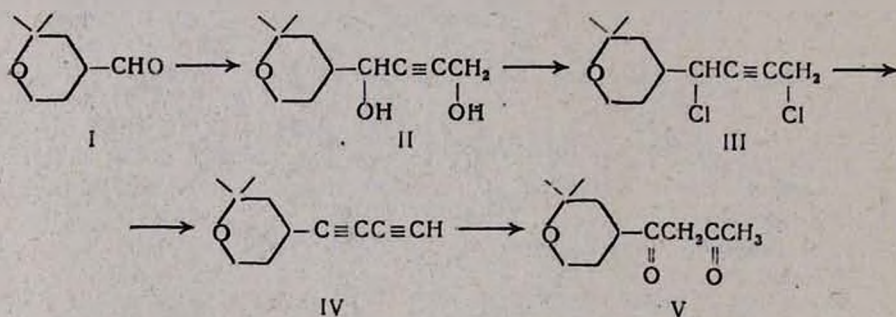
Предложен путь синтеза 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)-бутандиона-1,3 исходя из 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана.

Библ. ссылок 2.

Химия функционально замещенных 4-Н-тетрагидропиранов сравнительно мало изучена. В литературе имеются данные по синтезу 4-Н-тетрагидропиран-4-карбоксальдегидов, кетонов, кислот и нитрилов. Вместе с тем отсутствуют сведения о более сложных функциональных производных, в частности, о дикарбонильных соединениях. Последние могут явиться удобными исходными веществами для синтеза разнообразных неконденсированных гетероциклических систем.

Недавно нами сообщалось о синтезе β-кетозэфиров—производных 2,2-диметилтетрагидропирана [1, 2].

В настоящем сообщении нами предлагается путь синтеза 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)бутандиона-1,3 по следующей схеме:



В качестве исходного соединения использован 2,2-диметил-4-формилтетрагидропиран I. Последний этилированием пропаргиловым спиртом переведен в гликоль II, затем в дихлорид III. Отщеплением двух молекул хлористого водорода от III получен 1-(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)бутадин-1,3, кислотная гидратация которого в присутствии каталитических количеств сернокислой ртути приводит к искомому дикетону V (75% енольной формы).

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе «Хром-4» на стеклянных набивных колонках с использованием 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW, силианизрованном ГМДС. ИК спектры регистрировались на при-

боре UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-2-бутин-1,4-диол (II). К раствору реактива Гриньяра, полученному из 24 г магния и 109 г бромистого этила в 250 мл сухого тетрагидрофурана, прикапывают при перемешивании 28 г (0,5 моля) пропаркилового спирта в 100 мл сухого бензола. Затем прикапывают 28,4 г (0,2 моля) альдегида I в 50 мл бензола и оставляют на ночь. На следующий день смесь кипятят в течение 1 ч, затем при охлаждении льдом гидролизуют 8—10% раствором соляной кислоты. Отделяют органический слой, водный экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают раствором соды, водой и высушивают над сульфатом магния. Отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме. Получают 28,7 г (70,2%) стекловидного гликоля II с т. кип. 181—182°/3 мм. ИК спектр, см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3270—3430 (O-H). Спектр ПМР (в CDCl_3), δ , м. д.: 4,30 м (4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,80 м (2H, CH-CH), 1,66 м (4H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,30с (6H, CH_3). Найдено %: С 66,32; Н 8,90. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено %: С 66,64; Н 9,15. При проведении реакции в абсолютном эфире выход 45%.

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)-1,4-дихлорбутин-2 (III). К раствору 15 г (0,076 моля) гликоля II в 10,5 мл пиридина прикапывают при перемешивании 13,5 мл хлористого тионила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Оставляют на ночь, на следующий день подкисляют 15—20% раствором соляной кислоты, экстрагируют эфиром, промывают раствором соды, водой и высушивают над безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 10,5 г (58,7%) дихлорида III с т. кип. 134—135°/3 мм, n_D^{20} 1,5070, d_4^{20} 1,1362. ИК спектр, см^{-1} : 2255 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1250 ($\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$). Спектр ПМР (в CCl_4), δ , м. д.: 4,23 м (4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4,73 м (2H, CHCH), 1,67 м (4H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,22с (6H, CH_3). Найдено %: С 56,42; Н 6,71; Cl 30,32. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено %: С 56,17; Н 6,86; Cl 30,18.

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)бутадиин-1,3 (IV). К аммику натрия, полученному из 2,1 г (0,09 г-ат) натрия в 50 мл жидкого аммиака в присутствии каталитических количеств нитрата железа (III), при перемешивании при $-70\div-75^\circ$ прикапывают 10,5 г (0,045 моля) дихлорида III. Через 15 мин добавляют хлористый аммоний и дают аммиаку испариться. Затем приливают воду и экстрагируют эфиром. Высушивают над сульфатом магния. После отгонки растворителя получают кристаллический IV, который перекристаллизуют из петролейного эфира. Выход 3,1 г (42,5%), т. пл. 71,5°. ИК спектр, см^{-1} : 2070, 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3320 ($\text{C}\equiv\text{CH}$). Спектр ПМР (в CCl_4), δ , м. д.: 3,60 м (2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2,70 м (1H, $\text{CH-C}\equiv$), 1,97с (1H; C-CH), 1,63 м (4H, 3- CH_2 , 5- CH_2), 1,09 г (6H, CH_3). Найдено %: С 81,62; Н 9,00. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 81,44; Н 8,70.

1-(2,2-Диметилтетрагидропиранил-4)бутандион-1,3 (V). К кипящей смеси 0,4 г сернистой ртути, 0,2 мл конц. серной кислоты, 0,6 мл воды и 5 мл спирта добавляют при перемешивании 3 г (0,019 моля) IV в 5 мл спирта. Смесь кипятят 15—16 ч. Отгоняют спирт, остаток экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом магния. После удаления раство-

рителя и перегонки в вакууме получают 1,6 г (12,6%) дикетона V с т. кип. 106—107°/4 мм, n_D^{20} 1,4865, d_4^{20} 1,0697. ИК спектр, cm^{-1} : 1635 ($C=C$), 1740 ($C=O$), 3410—3500 ($O-H$). Спектр ПМР (в CCl_4), δ , м. д.: 15,70 с (0,75H, OH), 5,40 с (0,75H, $C=CH$), 3,52 м (2,5H, CH_2O , $COCH_2CO$), 2,35 м (1H, CH), 2,00 с (3H, CH_3CO), 1,58 м (4H, 3- CH_2 -5- CH_3), 1,13 с (6H, CH_3). Найдено %: C 66,36; H 9,03. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 66,64; H 9,15.

1-(2,2-ԴԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼ-4)-ԲՈՒՏԱՆԴԻՈՆ-1,3-Ի ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Ռ. Ս. ՇԱԳԻՆԻԱՆ և Ս. Ն. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Առաջարկված է 1-(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանիլ-4)-բուտանդիոն-1, 3-ի ստացման եղանակ՝ նկնելով 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանիլը:

SYNTHESIS OF 1-(2,2-DIMETHYLTETRAHYDROPIRANYL-4)-BUTANEDIONES-1,3

R. S. VARTANIAN, R. S. SHAGINIAN and S. A. VARTANIAN

A method for preparation of 1-(2,2-dimethyltetrahydropyranyl-4)-butanediones-1,3 from 2,2-dimethyl-4-formyltetrahydropyrans has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, ХГС, 1979, 309.
2. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, А. П. Енгоян, С. А. Вартамян, ХГС, 1979, 466.

Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 474—478 (1982 г.).

УДК 542.91 : 632.938

СИНТЕЗ ГИДРАЗИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗИДО- И ЦИАНАМИНОГРУППЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 3 VII 1981

Показано, что 2-алкиламино-4-хлор-6-азидо(цианамино, N-метил-N-цианамино)-симм-триазины с метилгидразинном образуют соответствующие α -метилгидразино-симм-триазины, а 2-алкиламино-4-хлор-6-(N-метил-N-цианамино)-симм-триазины с азидом натрия—2-алкиламино-4-азидо-6-(N-метил-N-цианамино)-симм-триазины.

Табл. 3, библи. ссылок 2.

Учитывая высокую гербицидную активность α -метилгидразино-симм-триазинов, в поиске новых физиологически потенциально активных веществ интересно было сочетать α -метилгидразиновую группу с азидной или цианаминовой, которые, как известно, входят в состав многих гербицидов [1, 2]. В связи с этим изучена реакция 2-алкиламино-4-хлор-6-ази-