Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

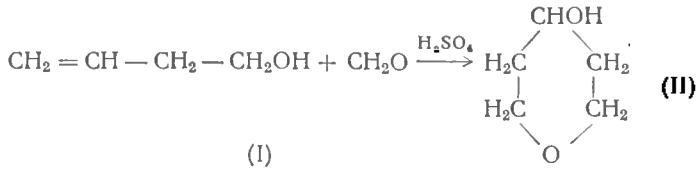
ХИМИЯ

М. И. ФАРБЕРОВ, Е. П. ТЕПЕНИЦЫНА и Н. К. ШЕМЯКИНА

СИНТЕЗ ОКСИТЕТРАГИДРОПИРАНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЙ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 VII 1954)

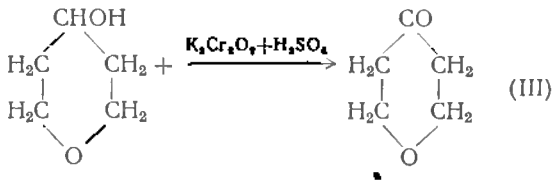
В настоящей работе показано, что при взаимодействии аллилкарбинола (I) с формальдегидом в водной среде в присутствии кислоты основным продуктом реакции, получающимся с выходом в 75% и выше, является 4-окситетрагидропиран (II)*.



(I) (II)

В литературе описано взаимодействие аллилкарбинола с формальдегидом в среде ледяной уксусной кислоты приводящее к получению триацетата пентантриола-1,3,5 ([1]).

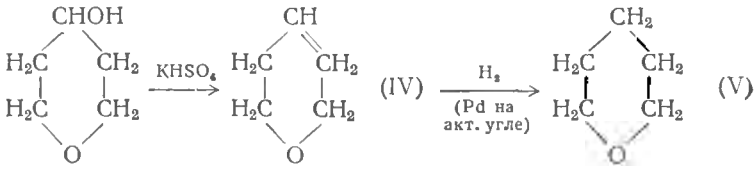
Соединение (II) было окислено хромовым ангидридом в серной кислоте, при этом был получен кетон (III) — тетрагидро-γ-пирон



(III)

Кетон (III) оказался идентичным с кетоном, полученным Борше при гидрировании γ-пирона ([2]) и И. Н. Назаровым при гидратации дивинилкетона ([3]).

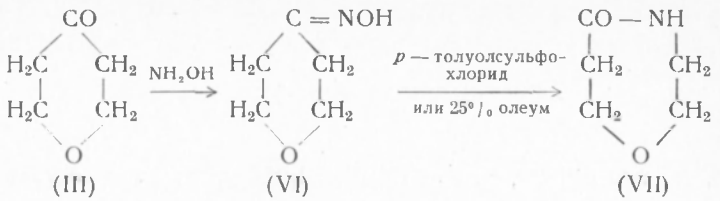
Спирт (II) был дегидратирован $KHSO_4$, причем был получен 2,3-дигидро-α-пиран (IV), который в свою очередь был гидрирован в тетрагидропиран (V).



(IV) (V)

* Реакция ненасыщенных спиртов с альдегидами оказалась общей, и на этой основе нами получены некоторые другие циклические спирты — производные тетрагидропирана.

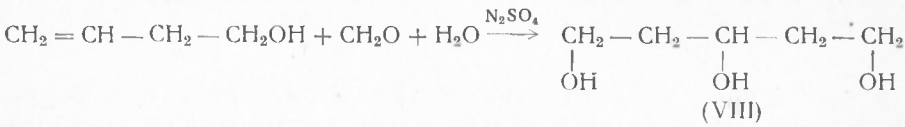
Ввиду того что тетрагидро-γ-пирон (III) является аналогом циклогексанона, в котором группа CH_2 заменена атомом кислорода, представлялось интересным изучить его превращения по схеме



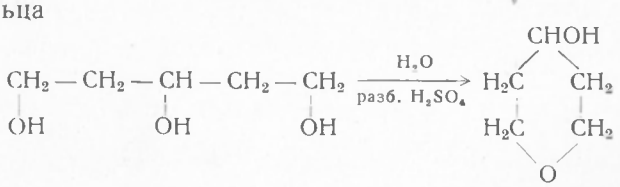
Оксим (VI) был подвергнут бекмановской перегруппировке; при этом был получен лактам β-этоксипропионовой кислоты (VII).

Наличие семичленного цикла в лактаме (VII) позволяло надеяться на возможность его полимеризации ([4]) с получением полиамида, имеющего эфирный кислородный атом в цепи. Однако попытки полимеризации (VII) с различными инициаторами при температурах от 180 до 230° при времени от 2 до 100 час. показали, что этот лактам подвергается разложению, не образуя полимеров. Сополимеров с ε-капролактамом указанный лактам также не дает*.

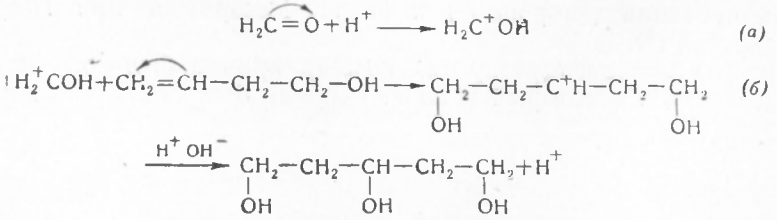
Механизм синтеза окситетрагидропирана нам представляется в следующем виде: первичным продуктом реакции является пентантриол-1,3,5 (VIII), который получается в результате взаимодействия аллилкарбинола с формальдегидом в присутствии воды:



Гидроксильные группы триола (VIII), находящиеся в 1,5-положении, в присутствии кислоты образуют δ-окись с замыканием шестичленного кольца



Действие кислоты при получении (VIII) может быть сведено к образованию промежуточного карбоний-иона ([5]).



Кислота доставляет протон для образования карбоний-иона из формальдегида (а). Последний присоединяется к двойной связи аллилкарбинола с образованием гликольного карбоний-иона (б), который реагирует затем с водой, давая триол (VIII) и освобождая протон.

---

* Опыты по перегруппировке оксима в лактам и полимеризации лактама проведены были при участии Т. И. Шейн и консультации проф. З. А. Роговина.

Экспериментальная часть

4-Окситетрагидропиран. 72 г аллилкарбинола, 30 г формальдегида (в виде раствора, содержащего 40 г/100 мл) и 2 мл H_2SO_4 (d_4^{20} 1,82) нагревались при кипячении в течение 3 час. После нейтрализации насыщенным раствором соды смесь перегонялась. Выделено фракции с т. кип. 97—97,5° (25 мм) 76,38 г (74,8%). При повторной перегонке т. кип. 190° (760°); n_D^{20} 1,4612; d_4^{20} 1,0708; MR_D 26,20, вычислено 26,25.

Найдено %: C 58,25; 58,63; H 10,23; 9,76
Вычислено %: C 58,80; H 9,87

Растворим в воде. Динитробензоат, т. пл. 155,5—160° (из спирта).

Тетрагидро-γ-пирон. В колбу с мешалкой, содержавшую 360 г $K_2Cr_2O_7$, 200 мл H_2SO_4 (d_4^{20} 1,81) и 1500 мл воды, постепенно добавлялось 177 г 4-окситетрагидропирана. Продолжительность реакции 6 час.; температура не выше 30°. Смесь экстрагировалась дихлорэтаном. Экстракт после нейтрализации и сушки разогнан. Выход фракции с т. кип. 67—68° (18 мм) 46,42 г (26,8%); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,0844; MR_D 25,00, вычислено 24,75.

Найдено %: C 59,44; 59,77; H 7,96; 7,66
$C_5H_8O_2$. Вычислено %: C 59,66; H 8,06

Т. пл. динитрофенилгидразона 186,5—187° (из спирта).

Литературные данные ([2], [3]): т. кип. 67—69° (18 мм); $n_D^{24,5}$ 1,4529; $d_4^{24,5}$ 1,0795; т. пл. динитрофенилгидразона 186—187°.

2,2-Дигидро-α-пиран. Смесь 70 г 4-окситетрагидропирана и 70 г свежепрокаленного $KHSO_4$ нагревалась в колбе, присоединенной к небольшой ректификационной колонке. Отобран отгон в пределах 78—80°. Верхний слой после осушки вторично разгонялся. Выделено фракции с т. кип. 91—93° 33 г (57,2%); т. кип. 93° (760 мм); n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,9394; MR_D 23,93; вычислено 24,26.

Бромное число найдено: 190,5 191,2
C_5H_8O вычислено: 190,5
Найдено %: C 71,21; 71,06; H 9,4; 9,7
C_5H_8O. Вычислено %: C 71,42; H 9,52

Тетрагидропиран. 20,2 г 2,3-дигидропирана подвергнуто гидрированию в присутствии 2 г катализатора (5% Pd на активированном угле). Выход количественный. Получено вещество с т. кип. 87,5° (764 мм); n_D^{20} 1,4205; d_4^{20} 0,8853.

Литературные данные ([6]): т. кип. 88° (750); $n_D^{18,5}$ 1,4195; d_4^{15} 0,8853.

Оксим тетрагидро-γ-пирона. В спиртовый раствор гидроксиламина (35 г $NH_2OH \cdot HCl$ в 60 мл C_2H_5OH и 320 мл H_2O) прилито 40 г тетрагидро-γ-пирона. Смесь нагревалась при 75° с перемешиванием в течение 24 час. По окончании смесь нейтрализовалась 50% NaOH и экстрагировалась эфиром. Остаток от отгонки эфира подвергся разгонке в вакууме. Выход количественный.

Бесцветные игольчатые кристаллы; т. пл. 87,5°; т. кип. 99—100° (6 мм).

Найдено %: N 11,8; 12,08
$C_5H_9O_2N$. Вычислено %: N 12,18

Литературные данные ([3]): т. пл. 87—88°.

Лактам β-этоксипропионовой кислоты. Раствор 25 г оксима в 50 мл дихлорэтана добавлялся одновременно с 18 мл 25% олеума в реакционную колбу в течение 35 мин. Смесь нейтрализова-

лась аммиаком, водный слой экстрагировался хлороформом. Экстракт разогнан. Выход фракции с т. кип. 165° (15 мм) 7,5 г (30%); т. пл. 82,5—83°. Мол. вес аминокислоты (полученной при гидролизе лактама 2% раствором H_2SO_4), определенный титрованием 0,1 *н* раствором NaOH в присутствии 30% формалина, 132,73, вычислено 133.

Найдено %: N 12,08
$C_5H_9O_2N$. Вычислено %: N 12,18

Ярославский технологический
институт

Поступило
22 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Olsen et al., Acta Chem. Scand., **6**, 641 (1952). [2] W. Borsche, K. Tiele, Ber., **48**, 688 (1918); **56**, 2012 (1923). [3] И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 495 (1947). [4] И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. В. Хайт, ЖОХ, **17**, 987 (1947); **17**, 1321 (1947). [5] C. C. Price, Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon double bonds, N. Y., 1946, 44. [6] R. Paul, Bull. Soc. Chim., **53**, 1493 (1933); S. Allen, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1398 (1934).