

СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА β -(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРО-
 ПИРАН-4)- β -ОКСОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

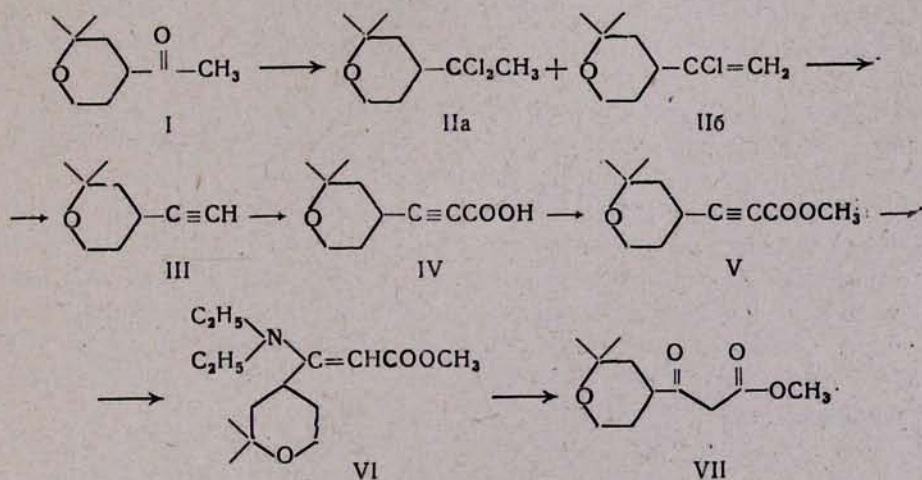
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1979

Предложен метод синтеза нового β -кетозфира—метилового эфира β -(2,2-диметил-
 тетрагидропиран-4)- β -оксопропионовой кислоты.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

В продолжение исследований по получению β -кетозэфиров производ-
 ных насыщенных шестичленных гетероциклов [1, 2] нами осуществлен
 синтез метилового эфира β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -(2,2-ди-
 метилтетрагидропиран-4)- β -оксопропионовой кислоты исходя из метил-
 (2,2-диметилтетрагидропиранил-4)кетона [3] по нижеприведенной схеме.



Взаимодействие I с пятихлористым фосфором приводит к образова-
 нию смеси хлоридов II (а, б), дегидрохлорированием которых получен
 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран III. Карбоксилированием и эте-
 рификацией III синтезирован эфир пропиоловой кислоты V. Последний
 был гидратирован в β -кетозфир VII превращением в енамин с VI с по-
 следующим гидролизом.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на стеклянных набивных колонках с использованием в качестве жидкой фазы 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW, силанизированного ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

Смесь хлоридов II (а, б) получена хлорированием I пятихлористым фосфором методом [6]. Из 7 г (0,045 моля) кетона I и 6,9 г (0,05 моля) пятихлористого фосфора получают 6,5 г смеси хлоридов II (а, б) с т. кип. $67-73^{\circ}/4$ мм, n_D^{20} 1,4724. ГЖХ анализ выявляет два пика в определенном соотношении 1:1, варьируемом от эксперимента к эксперименту. Спектральные характеристики продуктов (а) и (б) отнесены исходя из анализа спектров смеси.

2,2-Диметил-4-этинилтетрагидропиран. (III). К нагретой до 250° гидроокиси калия (5,6 г, 0,1 моля) при перемешивании добавляют 5 г (0,025 моля) смеси хлоридов II (а, б). Перемешивание продолжают еще 1 час при этой же температуре, после чего реакцию смесь оставляют стоять при комнатной температуре 12 час. Охлаждают до $-10-15^{\circ}$ и добавляют воду до полного растворения реакционной массы (30 мл). Продукт экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 1,7 г продукта с т. кип. $59-60^{\circ}/13$ мм, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 0,9295. Найдено %: С 78,55; Н 10,67. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,21; Н 10,21.

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-пропиоловая кислота (IV). К раствору этилмагнийбромида, полученного из 26 г (0,2 моля) этилбромида, 4,8 г (0,2 моля) магния в 150 мл ТГФ, при комнатной температуре добавляют 12,2 г (0,09 моля) III. Реакционную массу кипятят 1 час, охлаждают до $-10-15^{\circ}$ и пропускают интенсивный ток двуокиси углерода до окончания экзотермической реакции. Реакционную массу перемешивают 8—10 час., подкисляют при охлаждении 20% серной кислотой и тщательно экстрагируют эфиром. Экстракт упаривают и при охлаждении добавляют конц. раствор соды до слабо-щелочной реакции. Экстрагируют эфиром и водный слой подкисляют 8—10% соляной кислотой. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 11 г (67%) продукта с т. пл. $157-8^{\circ}$. Найдено %: С 66,03; Н 7,82. $C_{10}H_{13}O_3$. Вычислено %: С 65,91; Н 7,74.

Метилловый эфир (2,2-диметилтетрагидропиран-4)пропиоловой кислоты (V). К раствору 3,6 г (0,02 моля) кислоты IV в 50 мл эфира при перемешивании постепенно добавляют эфирный раствор диазометана до прекращения выделения N_2 . Перемешивают еще 30 мин., растворитель отгоняют и перегоняют в вакууме. Получают 3,1 г (79,5%) продукта с т. кип. $112-3^{\circ}/2,5$ мм, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 1,0671. Найдено %: С 67,52; Н 8,30. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 67,32; Н 8,22.

Метилловый эфир β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -диэтиламиноакриловой кислоты (VI). К раствору 2,7 г (0,014 моля) VI в 30 мл абс. этанола на холоду добавляют 1,5 г (0,02 моля) диэтиламина, кипятят 1 час. Отгоняют растворитель, перегоняют в вакууме. Получают 2,2 г (58,4%) продукта с т. кип. 144—5°/4 мм, n_D^{20} 1,4892, d_4^{20} 1,0217. Найдено %: С 67,01; Н 10,25; N 5,27. $C_{15}H_{27}O_3N$. Вычислено %: С 66,88; Н 10,10; N 5,20.

Метилловый эфир β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -оксопропионовой кислоты (VII). К перемешиваемому раствору 1,8 г (0,007 моля) VI в 10 мл эфира добавляют насыщенный раствор 1 г щавелевой кислоты в смеси этанол-эфир (1 : 10), содержащей 1—2 капли воды. Перемешивают 10—12 час., фильтруют, упаривают наполовину, промывают водой и высушивают над сульфатом магния. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 1 г (66,7%) продукта с т. кип. 144—5°/6 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 1,0985. Найдено %: С 62,01; Н 8,52. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 61,66; Н 8,47.

Спектральные характеристики всех полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Спектральные характеристики соединений II—VII

Соединение	R	ПМР (CCl ₄ , TMC)				ИК, см ⁻¹			
		хим. сдвиг протонов заместителей	хим. сдвиг протонов пиранового кольца						
			2-CH ₃	3-Н 5-CH ₂	4-CH		6-CH ₂		
IIa	CCl ₂ CH ₃	$\frac{CH_3}{2,03c}$		1,12c	1,65м	2,25м	3,60м	—	
IIb	CCl=CH ₂	$\frac{CH_2}{5,16c}$		1,12c	1,67м	2,30м	3,60м	1640 (C=C)	
III	C≡CH	$\frac{CH}{4,58м}$		1,20c	2,00м	2,20м	3,60м	2130 (C≡C) 3300 (≡CH)	
IV	C≡C-COOH	$\frac{OH}{11,00c}$		1,22c	1,80м	2,80м	3,70м	2250 (C≡C) 1700 (C=O)	
V	C≡CCOOCCH ₃	$\frac{CH_3}{3,85c}$		1,38c	1,85м	2,90м	3,72м	2250 (C≡C) 1720 (C=O)	
VI	N(C ₂ H ₅) ₂ C=CHCOOCCH ₃	$\frac{CH_3}{3,70c}$	$\frac{CH}{4,90c}$	$\frac{C_2H_5}{1,30г}$ 4,18кв	1,20c	1,60м	2,60м	3,60м	1750 (C=O) 1580 (C=C) 1720 (C=O) кетон
VII	COCH ₂ COOCCH ₃	$\frac{CH_3}{3,65c}$		$\frac{CH_2}{3,40c}$	1,20c	1,55м	2,70м	3,65м	1750 (C=O) карбэтоксин 1660 (C=C) енол

β -(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4)- β -օքսոպրոպիոնատի
սինթեզի էսթերի սինթեզ

Բ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ելնելով մեթիլ β -(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանիլ-4)կետոնից, առաջարկված է նոր β -կետոէսթերի՝ β -(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4) β -օքսոպրոպիոնատի մեթիլ էսթերի սինթեզը:

SYNTHESIS OF METHYL β -(2,2-DIMETHYLTETRAHYDRO-
PYRAN-4)- β -OXOPROPIONATE

R. S. VARTANIAN, Zh. V. KAZARIAN and S. A. VARTANIAN

A method for the preparation of the title compound from methyl-(2,2-dimethyltetrahydropyranyl-4)-ketone has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Բ. Ս. Վարդանյան, Ջ. Վ. Կազարյան, Ա. Ս. Էնջոյան, Ս. Ա. Վարդանյան, ԽԳՏ, № 4, 466 (1979).
2. Բ. Ս. Վարդանյան, Ջ. Վ. Կազարյան, Ս. Ա. Վարդանյան, ԽԳՏ, 3, 309 (1979).
3. Բ. Ա. Կուրոյան, Ա. Ի. Մարկոսյան, Ս. Ա. Վարդանյան, Արմ. քիմ. ժ., 32, 801 (1979).
4. Ե. Մ. Սլոբոդին, Ի. Ն. Շոխոր, ԶՈՒՄ, 22, 195 (1952).