

## Химия непредельных соединений

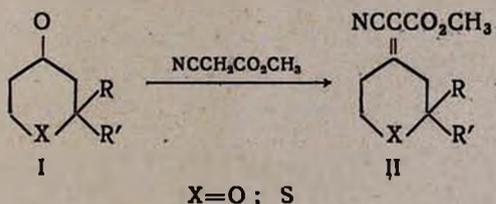
### III. Синтез некоторых новых карбоновых кислот и эфиров тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового ряда

С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и Л. Г. Григорян

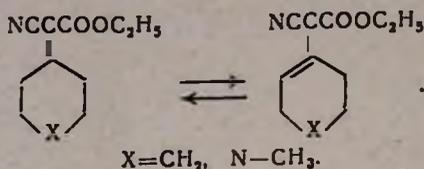
Конденсацией метилового эфира циануксусной кислоты с 2,2-диалкилтетрагидро-4-пираноном (I, X = O) и 2,2-диметилтетрагидротио-4-пираноном (I, X = S) получены ожидаемые цианэфиры (II). С помощью комплекса Гриньяра—Иодича получены  $\Delta^{4,5}$ -дигидро-4-пиранилэтинилкарбоновые кислоты (IX). Изучены некоторые превращения синтезированных карбоновых кислот (IX) тетрагидропиранового ряда и их производных (II).

В предыдущем сообщении нашей лаборатории было показано, что тетрагидропиран-4-оны конденсируются с синильной кислотой с образованием соответствующих оксинитрилов. Гидролизом последних были получены ожидаемые карбоновые кислоты тетрагидропиранового ряда, а алкоголизом — отвечающие им эфиры [1].

С целью синтеза новых карбоновых кислот тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов нами исследована реакция конденсации некоторых тетрагидропиран-4-онов (I, X=O) и 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-она (I, X=S) с циануксусным эфиром. Реакция проводилась в растворе бензола в присутствии ацетата аммония и уксусной кислоты с азеотропным удалением из сферы реакции образовавшейся воды [2]. При этом с хорошими выходами получены метиловые эфиры 2,2-диалкилтетрагидро-4-пиранилиденциануксусных кислот (II, X=O) и диметилтетрагидротиопиранилиденциануксусной кислоты (II, X=S), соответственно:

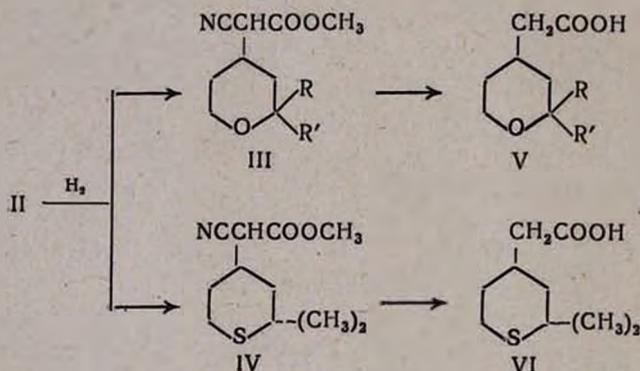


Известно, что полученные таким путем этиловые эфиры циануксусной кислоты [3] вступают в реакцию в двух изомерных формах: подобно  $\alpha, \beta$ -непредельным карбонильным соединениям или же активным атомом водорода циануксусной кислоты по схеме:

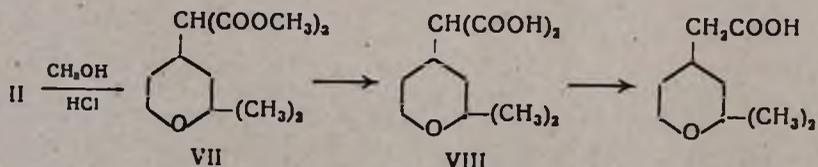


Показано, что в полученных нами метиловых эфирах тетрагидропиранилденциануксусной кислоты (II,  $X=O$ ) двойная связь сопряжена с карбонильной группой. В ИК-спектрах найдены частоты, отвечающие сопряженной двойной связи ( $1603, 1619 \text{ см}^{-1}$ ) с карбонильной группой ( $1733 \text{ см}^{-1}$ ) и нитрильная группа ( $2213 \text{ см}^{-1}$ ).

Показано, что полученные эфиры подвергаются гидрированию в растворе спирта в присутствии Pt-катализатора. При этом они поглощают по одной молекуле водорода с образованием метиловых эфиров 2,2-диалкилтетрагидро-4-пиранилциануксусной кислоты (III) и метилового эфира 2,2-диметилтетрагидротию-4-пиранилциануксусной кислоты (IV), соответственно. Последние при нагревании с дымящей соляной кислотой гидролизуются с образованием 2,2-диалкилтетрагидро-4-пиранилуксусной кислоты (V) и 2,2-диметилтетрагидротию-4-пиранилуксусной кислоты (VI), соответственно.

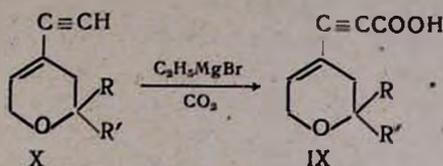


Алкоголизом эфира (III,  $R=R'=CH_3$ ) в растворе сухого метанола, насыщенного хлористым водородом, получен диметилловый эфир 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилмалоновой кислоты (VII). Гидролиз последнего приводит к получению кислоты (VIII). Последняя при перегонке декарбоксируется и дает ожидаемую кислоту (V,  $R=R'=CH_3$ ), которая оказалась идентичной с предыдущим образцом:



Вторая часть нашего исследования была посвящена получению непредельных (X) кислот. Синтез этих кислот осуществлен путем

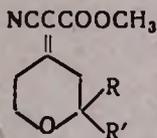
взаимодействия углекислоты с соответствующим комплексом Гриньяра—Иоцича в автоклаве.



Экспериментальная часть

*Взаимодействие тетрагидропиран-4-онов с метиловым эфиром циануксусной кислоты.* В 50 мл круглодонную колбу помещено 0,9 мл уксусной кислоты, 0,66 г уксуснокислого аммония, 10 мл бензола, 8 г (0,07 моля) метилового эфира циануксусной кислоты и 10 г (0,078 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I, X=O, R=R'=CH<sub>3</sub>). Колба соединена с обратным холодильником через отвод, имеющий ловушку для выделившейся воды. Содержимое колбы кипятилось 1,5—2 часа, на бане из сплава Вуда при 110—120°C. При этом в ловушке накопилось приблизительно 1—1,5 мл воды. Продукт реакции экстрагирован бензолом, промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 12 г метилового эфира 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилиденциануксусной кислоты (II, X=O, R=R'=CH<sub>3</sub>) и 2 г непрореагировавшего пиранона. Остальные эфиры получены аналогичным образом. Выходы и константы полученных продуктов (II) приведены в таблице 1. Выходы рассчитаны на прореагировавшие пираноны.

Таблица 1



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	32,79	125—126/2	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	*	—	—	—	7,56	7,90
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	92,30	128—129/3	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N	**	—	—	—	7,11	6,70
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87,70	128—129/1	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	1,5040	1,1102	59,49	58,06	6,67	6,28
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87,0	130—132/1	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	1,4954	1,0920	59,59	58,06	6,41	6,28
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	94,94	138—140/2	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	1,5030	1,0862	64,51	62,68	6,10	5,90

\* Т. пл. 42° (из петролейного эфира)

\*\* Т. пл. 69° (из петролейного эфира).

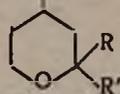
*Гидрирование метиловых эфиров тетрагидро-4-пиранилиденциануксусных кислот (II, X=O)*. 0,025 моля сжеперегнанного вещества гидрировалось в растворе 10—15 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,650 мл; для одной двойной связи рассчитано 0,567 мл. Обработка обычная. Выходы и константы полученных метиловых эфиров тетрагидро-4-пиранилциануксусных кислот (III) приведены в таблице 2.

*Гидролиз метиловых эфиров тетрагидро-4-пиранилциануксусных кислот (III)*. 0,018 моля эфира и 10 мл дымящей соляной кислоты нагревалось на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Остаток разбавлен 50 мл воды и снова экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты присоединены, высушены сульфатом магния и перегнаны. Константы полученных кислот (IV) приведены в таблице 3.

*Алкоголиз метилового эфира 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилциануксусной кислоты (III, R=R'=CH<sub>3</sub>)*. Через раствор 5 г III в 20 мл сухого метанола пропущен ток хлористого водорода в течение 5 часов при  $-10^{\circ}$ . Затем по порциям прибавлено 30 мл воды. Продукт реакции после высаливания поташом экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 3,9 г (67,29%) диметилового эфира 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилмалоновой кислоты (VIII), т. кип. 108—109° при 1 мм;  $n_D^{20}$ ; 1,4609  $d_4^{20}$  1,0962.  $M_{RD}$  найдено 61,08, вычислено 60,38. Найдено %: С 60,06; Н 8,00. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: С 59,01; Н 8,19.

*Гидролиз метилового эфира 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилмалоновой кислоты (VII)*. 3 г эфира и 10 г 10%-ного водного раствора едкого натра нагревалось на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Затем реакционная масса выпаривалась на водяной бане до появления кристаллов. Продукт реакции подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира выпало 1,4 г (52,83%) кристаллов 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилмалоновой кислоты (VIII). Т. пл. 119—121° (из петролейного эфира). Титрованием найден молекулярный вес 209,9. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено 216. Серебряная соль; найдено %: Ag 50,6. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>. Вычислено %: Ag 50,2. После декарбокислирования получено 0,5 г (45,45%) 2,2-диметилтетрагидро-4-пиранилуксусной кислоты (V, R=R'=CH<sub>3</sub>); т. кип. 130° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4690. Титрованием найден молекулярный вес 175. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено 172.

*Метиловый эфир 2,2-диметилтетрагидротиио-4-пиранилиденциануксусной кислоты (II, X=S)*. Аналогично вышеописанному, из 6,9 г тиопиранона (I, X=S), 6,1 г метилового эфира циануксусной кислоты в растворе 7 мл бензола в присутствии 0,77 мл ледяной уксусной кислоты и 0,56 г уксуснокислого аммония, при нагревании 110° в течение 1,5 часа получено 7,7 г (89,73%) II (X=S), т. кип. 148—150° при 4 мм; неподвижная жидкость,  $n_D^{20}$  1,5355. Найдено %: S



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% C		% H		% N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	75,0	130—131/5	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N	1,4560	1,1052	45,02	44,68	59,04	59,02	7,18	7,10	7,56	7,65
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	87,54	122—126/2	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	1,4665	1,0830	54,01	53,91	63,02	62,56	8,09	8,06	7,10	6,63
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,88	132—133/4	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	1,4787	1,0812	58,99	58,53	63,90	64,00	8,40	8,44	5,83	6,22
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71,43	133/3	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	1,4732	1,0842	58,25	58,53	64,30	64,00	8,70	8,44	6,32	6,22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72,72	137—138/4	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N	1,4770	1,0632	63,53	63,15	65,60	65,27	9,00	8,78	6,10	5,86

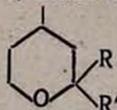
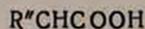


Таблица 3

R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% C		% H	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	COOH	66,50	*	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	51,28	51,06	6,44	6,38
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	60,0	126/2	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	1,4710	1,0612	45,31	44,86	62,94	62,78	9,25	9,30**
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	55,60	124/1	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	1,4750	1,0502	49,87	49,48	64,66	64,52	9,90	9,68
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	75,05	130—132/3	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	1,4618	1,0318	49,49	49,48	65,06	64,52	9,98	9,68
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	77,01	133—134/1-	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	1,4810	1,0442	54,52	54,09	66,20	66,00	10,48	10,63

\* Т. пл. 138—139° (из эфира). Серебряная соль, найдено %: Ag 54,08. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>. Вычислено %: Ag 53,73.

\*\* Серебряная соль: найдено %: Ag 38,80. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Ag. Вычислено %: Ag 38,71.

13,96; N 6,60.  $C_{11}H_{15}NO_2S$ . Вычислено % S 14,26. N 6,22. Тиопиранон получен обратно 1,4 г.

*Метилловый эфир 2,2-диметилтетрагидротио-4-пиранилуксусной кислоты (IV)*. 7,6 г II ( $X=S$ ) гидрировалось в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. Получено 4,7 г (61,35%) IV, т. кип. 136—138° при 2 мм:  $n_D^{20}$  1,5276. Найдено % S 13,66.  $C_{11}H_{17}NO_2S$ . Вычислено %: S 14,09.

*2,2-Диметилтетрагидротио-4-пиранилуксусная кислота (VI)*. По вышеописанному методу из 4,5 г эфира тиопиранилуксусной кислоты (IV) с 15 мл дымящей соляной кислоты получено 2 г VI (54,05%), т. кип. 134—136° при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,5235. Найдено %: S 16,56.  $C_9H_{15}O_2S$ . Вычислено %: S 17,02. Серебряная соль; найдено %: Ag 36,10.  $C_9H_{14}O_2SAg$ . Вычислено %: Ag 36,57.

*2,2-Диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидро-4-пиранилэтинилкарбоновая кислота (IX,  $R=R'=CH_3$ )*. Из 3 г магния и 15 г этилбромида приготовлен реактив Гриньяра в растворе 100 мл сухого эфира. При охлаждении до  $-10^\circ$  в течение 0,5 часа прибавлено 15 г пиранилацетилен (XI,  $R=R'=CH_3$ )\*. Перемешивание продолжалось в течение 2 часов; в конце реакционная масса нагревалась при кипении эфира 0,5 часа. Затем содержимое колбы помещено в автоклав, прибавлено 70 г сухого льда и 50 мл бензола. Автоклав встряхивался при комнатной температуре 30 часов и оставлялся еще на 30 часов.

Продукт реакции обработан 20%-ным раствором серной кислоты, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира выпало 11 г (57,89%) кристаллов; т. пл. 153—154° (из бензола). Найдено %: C 66,71; H 6,39.  $C_{10}H_{12}O_3$ . Вычислено %: C 66,67, H 6,67.

*2-Метил-2-этил- $\Delta^{4,5}$ -дигидро-4-пиранилэтинилкарбоновая кислота (IX,  $R=CH_3$ ,  $R'=C_2H_5$ )*. В аналогичных условиях из 4 г магния, 18 г этилбромида, 23 г пиранилацетилен (XI,  $R=CH_3$ ;  $R'=C_2H_5$ ) и 80 г сухого льда получено 12 г (40,67%) кислоты (IX,  $R=CH_3$ ,  $R'=C_2H_5$ ); т. пл. 161—162° (из бензола). Найдено %: C 68,31; H 8,45.  $C_{11}H_{14}O_4$ . Вычислено %: C 68,04; H 7,21.

*2-Метил- $\Delta^{4,5}$ -дигидро-4-пиранилэтинилкарбоновая кислота (IX,  $R=H$ ,  $R'=CH_3$ )*. Из 3,5 г магния, 19 г этилбромида, 12 г пиранилацетилен (XI,  $R=H$ ,  $R'=CH_3$ ) и 65 г сухого льда получено 45 г (30,0%) кислоты IX; т. пл. 110°. Найдено %: C 64,83; H 6,00.  $C_9H_{10}O_3$ . Вычислено %: C 65,06; H 6,02.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 26 V 1965

\* Дегидратация 4-этинилтетрагидропиран-4-олов проведена известным методом [4].

**ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ**

III. Տեւրահիդրօպիրանային և տետրահիդրօթիօպիրանային շարքի մի քանի նոր կարբոնաբթուների և նրանց էսթերների սինթեզ

Ս. Հ. Վարդաճյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան և Լ. Գ. Գրիգորյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Տետրահիդրօպիրանային և տետրահիդրօթիօպիրանային շարքի նոր կարբոնաթթուներ սինթեզելու նպատակով ուսումնասիրված է ցիանօքսալսաթթվի մեթիլալին էսթերի հետ պիրանոնների (I, X=O) և թիոպիրանոնի (I, X=S) կոնդենսման ուսակցիան: Այս մեթոդով սինթեզված են 2,2-դիալկիլտետրահիդրո-4-պիրանիլիդենցիանօքսալսաթթվի (II, X=O) և 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոթիո-4-պիրանիլիդենցիանօքսալսաթթվի (II, X=S) մեթիլալին էսթերները: Վերջիններս P1-կատալիզատորի ներկալուծված հիդրելով ստացված են 2,2-դիալկիլտետրահիդրո-4-պիրանիլցիանօքսալսաթթվի (III) ու 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոթիո-4-պիրանիլցիանօքսալսաթթվի (IV) մեթիլալին էսթերները: Սինթեզված էսթերների (III, IV) հիդրոլիզով ստացված են 2,2-դիալկիլտետրահիդրո-4-պիրանիլօքսալսաթթուներ (V) և 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոթիո-4-պիրանիլօքսալսաթթու (VI):

2,2-Դիալկիլ- $\Delta^{4,5}$ -դիհիդրո-4-պիրանիլացետիլենմագնեզիումի բրոմիդի (X) վրա ածխաթթվով ազդելով սինթեզված են նաև 2,2-դիալկիլ- $\Delta^{4,5}$ -դիհիդրո-4-պիրանիլէթինիկարբոնաթթուներ (IX):

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 399 (1963).
2. A. C. Core, C. M. Hofmann, C. Wyckoff, E. Hardenbergh, J. Am. Chem. Soc., 63, 3452 (1941).
3. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, ЖОХ, 22, 835 (1952); S. M. McElvain, R. E. Lyle, J. Am. Chem. Soc., 72, 384 (1950).
4. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ, 23, 1900 (1953).