

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
 ЛАКТОНОВ

XXIII. СИНТЕЗ 4-КАРБЭТОКСИ-5-БРОМ-5,6,6-ТРИАЛКИЛ-  
 5,6-ДИГИДРОПИРОНОВ-2

А. А. АВETИСЯН, К. Г. АКОПЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 VI 1973

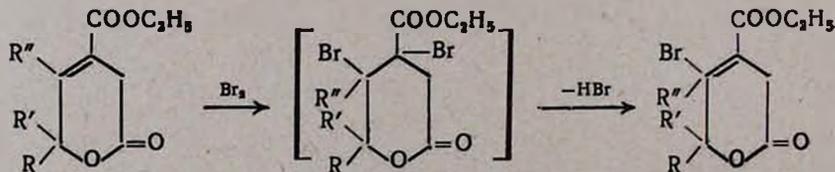
Разработан новый метод синтеза 4-карбэтоксн-5,6,6-триалкил-5-бром-5,6-дигидропиранов-2. Показано, что 4-карбэтоксн-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропираны-2 реагируют с бромом в среде четыреххлористого углерода, образуя промежуточные дибромиды, которые при удалении растворителя превращаются в соответствующие 4-карбэтоксн-5-бром-5,6,6-триалкил-5,6-дигидропираны-2.

При этом двойная связь с положения 4,5 переходит в положение 3,4.  
 Бявл. ссылок 3.

Галогенирование δ-еноллактонов подробно изучено и описано в [1,2,3]. Показано, что δ-еноллактоны на холоду легко присоединяют бром по двойной связи с образованием реакционноспособных дигалогенидов, в условиях перегонки подвергающихся частичному [1] или полному [2,3] дегидрогалогенированию с сохранением лактонного цикла.

Эта реакция может являться удобным способом получения труднодоступных пиранов-2 различного строения.

Нами изучалась реакция присоединения брома к 4-карбэтоксн-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранам-2 и 4-карбэтоксн-5,6,6-диалкил-3,6-дигидропиранам-2. Были получены 4-карбэтоксн-5,6,6-триалкил-5-бром-5,6-дигидропираны-2 и 4-карбэтоксн-5-бром-5,6,6-диалкил-5,6-дигидропираны-2, позволяющие заключить, что реакция протекает путем присоединения брома по двойной связи с образованием соответствующих дибромидов, отщепляющих при отгонке растворителя молекулу бромистого водорода с перемещением двойной связи с положения 4,5 в положение 3,4 и превращающихся в соответствующие 4-карбэтоксн-5-бром-5,6,6-триалкил-5,6-дигидропираны-2 и 4-карбэтоксн-5-бром-5,6,6-диалкил-5,6-дигидропираны-2 с хорошими выходами:



- I.  $R''=R'=R=CH_3$ ; II,  $R''=R'=CH_3$ ,  $R=C_2H_5$ ; III,  $R''=CH_3$ ,  $R'R=(CH_2)_5$ ;  
 IV,  $R''=R'=C_2H_5$ ,  $R=H$ ; V,  $R''=R'=C_2H_5$ ,  $R=H$ .

Этим способом синтезированы не описанные в литературе 4-карбэтокси-5-бром-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионы-2 и 4-карбэтокси-5-бром-5,6-диалкил-5,6-дигидропионы-2, которые могут применяться в синтезе новых производных 5,6-дигидропионов-2.

Полученные соединения—кристаллические вещества или вязкие жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях. В ИК спектрах бромидов найдены полосы поглощения в области 1745, 1620 и 1715  $\text{см}^{-1}$ , характерные для шестичленного лактона, сопряженной  $\text{C}=\text{C}$ -связи и эфирной группы, соответственно.

### Экспериментальная часть

**Бромирование 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2.** К раствору 2 г 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 в 40 мл абс. диэтилового эфира прибавляют раствор 1,28 г брома в 20 мл  $\text{CCl}_4$ . Смесь оставляют при комнатной температуре на ночь. После отгонки растворителя остаток—кристаллы—промывают ксилолом и эфиром.

Таким путем получены:

а) 1,2 г (51,9%) 4-карбэтокси-5-бром-5,6,6-триметил-5,6-дигидропиона-2 с т. пл. 162°. Найдено %: С 45,23; Н 5,31; Вг 27,87.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ . Вычислено %: С 45,39; Н 5,15; Вг 27,93;

б) 1,17 г (43,3%) 4-карбэтокси-5-бром-5,6-диметил-6-этил-5,6-дигидропиона-2 с т. пл. 97—99°. Найдено %: Вг 26,1; С 47,13; Н 5,31.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$ . Вычислено %: Вг 26,23; С 47,21; Н 5,57;

в) 1 г (69,4%) 4-карбэтокси-5-бром-5-метил-6-пентаметил-5,6-дигидропирана-2 с т. пл. 154°. Найдено %: Вг 23,9; С 50,63; Н 5,71.  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$ . Вычислено %: Вг 24,43; С 50,75; Н 5,74.

**Бромирование 4-карбэтокси-5,6-диалкил-3,6-дигидропирана-2.** К раствору 2 г эфиrolактона в 40 мл абс. диэтилового эфира, прибавляют раствор 1,2 г брома, в 20 мл  $\text{CCl}_4$ . Смесь оставляют на ночь; удаляют растворитель, перегоняют в вакууме.

Получены: а) 1,3 г (48,14%) 4-карбэтокси-5-бром-5,6-диэтил-5,6-дигидропирана-2 с т. пл. 164—165°/2 мм. Найдено %: Вг 25,82; С 47,30; Н 5,43.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrO}_4$ . Вычислено %: Вг 26,23; С 47,21; Н 5,57;

б) 1,34 г (51%) 4-карбэтокси-5-бром-5,6-дипропил-5,6-дигидропирана-2 с т. кип. 188—190°/2 мм. Найдено %: Вг 24,3; С 50,83; Н 6,24.  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$ . Вычислено %: Вг 24,02; С 51,06; Н 6,38.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXIII. 4-ԿԱՐԲԵՏՔՕՍԻ-5-ԲՐՈՄ-5,6,6-ՏՐԻԱԿԻԼ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈՊԻՐՈՆ-2-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ք. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՆԿՅԱՆ

Մշակված է 4-կարբէթօքսի-5-բրոմ-5,6,6-տրիալկիլ-5,6-դիհիդրոպիրան-2-նեբրի սինթեզի նոր մեթոդ: Ցույց է տրված, որ 4-կարբէթօքսի-5,6,6-տրի-

ալկիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-նեբրը ռեակցիայի մեջ են մտնում բրոմի հետ, առաջացնելով համապատասխան դիբրոմիդներ, որոնք հետագայում արտազատելով 1 մոլ բրոմաջրածին, վերածվում են համապատասխան 4-կարբէթօքսի-5-բրոմ-5,6-տրիալկիլ-5,6-դիհիդրոպիրոն-2-նեբրի: Տեղի է ունենում կրկնակի կապի տեղափոխություն 4,5 դիրքից՝ 3,4 դիրքը:

## STUDY OF UNSATURATED LACTONES

### XXIII. THE SYNTHESIS OF 4-CARBETHOXY-5-BROM-5,6,6-TRIALKYL-5,6-DIHYDROPYRONES-2

A. A. AVETISSIAN, K. G. HAKOPIAN and M. T. DANGHIAN

It has been shown, that bromination of 4-carbethoxy 5,6,6-trialkyl-3,6-dihydropyrones-2 leads to 4-carbethoxy-5-bromo-5,6,6-trialkyl-5,6-dihydropyrones-2.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. А. Лукьянец, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ЖОХ, 34, 2507 (1964).
2. Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, Р. Я. Левина, ДАН, 109, 117 (1956).
3. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, З. С. Сиденко, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 29, 403 (1959).