

УДК 547.474.3.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭФИРОВ ГЛИЦИДНЫХ КИСЛОТ,
 СОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Р. А. КУРОЯН, С. А. МИНАСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

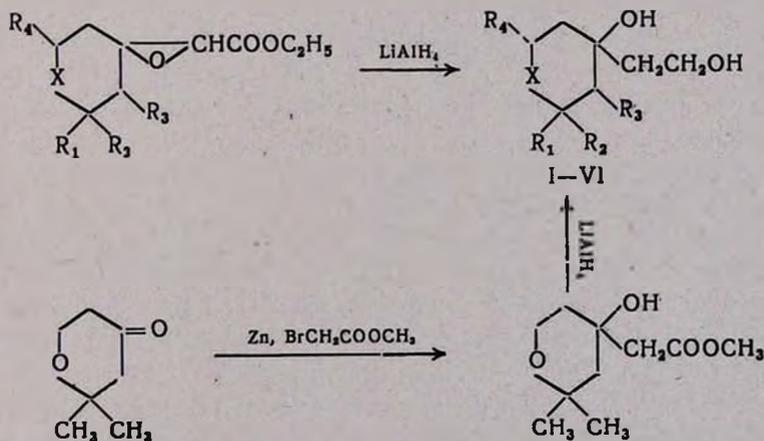
Поступило 22 II 1974

Синтезированы 1,3-диолы гетероциклического ряда и изучена направленность раскрытия этиленокисного кольца эфиров глицидных кислот.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

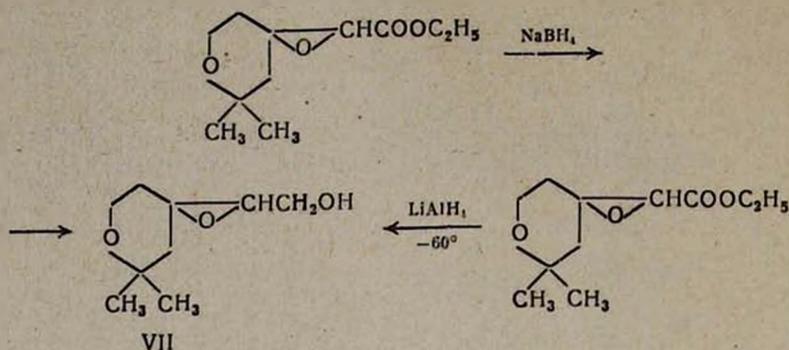
Настоящая работа посвящена синтезу 1,3-диолов тетрагидропиранового, пиперидинового и тетрагидротиапиранового рядов и изучению направленности раскрытия этиленокисного кольца полученных ранее эфиров глицидных кислот [1].

При восстановлении эфиров глицидных кислот алюмогидридом лития восстанавливаются обе (этиленокисная и карбоксильная) функциональные группы, причем этиленокисное кольцо раскрывается у наиболее богатого водородными атомами углеродного атома и продуктами реакции являются 1,3-диолы I—VI, строение которых доказано как с помощью встречного синтеза с использованием продукта реакции Реформатского, так и ГЖХ анализом и ИК спектрами.



При использовании боргидрида натрия селективно восстанавливается карбонильная группа и получается соответствующий глицидол VII, ко-

торый можно получить также гидрированием при -60° алюмогидридом лития.



В ИК спектре отсутствует характерное поглощение сложноэфирной группы и вместо него появляется характерное для гидроксильной группы широкое поглощение с максимумом в области 3450 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена с помощью ГЖХ.

ГЖХ анализы выполнены на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза: силиконовый эластомер Е-301,6% на хроматоне N-AW 0,2—0,25 мм, обработанном ГМДС. Температура 120, 150°, колонка 1,2 м \times 0,3 мм и 2,5 \times 0,3 мм. Газ-носитель—азот, 0,9—1,2 л/час, скорость развертки—1 см/мин.

2,2-Диметил-4-окси-4(β-оксиэтил)тетрагидропиран (I). а) К охлажденному льдом раствору 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 200 мл сухого эфира по каплям прибавлен раствор 10,7 г (0,05 моля) 2-карбэтоксис-5,5-диметил-1,6-диоксапиро[2,5]октана в 20 мл эфира. По окончании восстановления при продолжении охлаждения по каплям последовательно прибавлены: 4 мл воды, 4 мл 15% раствора NaOH и 12 мл воды. После фильтрования перегонкой эфирного раствора извлечены продукты реакции.

Остальные 1,3-диолы получены аналогично, некоторые физико-химические данные приведены в таблице.

б) Из 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 100 мл сухого эфира и 10,1 г (0,05 моля) 2,2-диметил-4-окси-4(β-карбметоксиметил)тетрагидропирана в 20 мл сухого эфира получено 4,5 г (51,7%) 2,2-диметил-4-окси-4(β-оксиэтил)тетрагидропирана, т. кип. 129—131/3 мм, n_D^{20} 1,4800. Найдено %: С 62,00; Н 10,50. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено %: С 62,04; Н 10,41.

2-Оксиметил-5-диметил-1,6-диоксапиро[2,5]октан (VII). а) К суспензии 5,3 г (0,14 моля) боргидрида натрия в 50 мл раствора диоксана в соотношении 1:1 при комнатной температуре прикапано 21,4 г (0,1 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксапиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты. Реакция закончилась через 30 мин. Перемешивание

Таблица

Диолы I—IV

X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	А н а л и з, %							
								С		Н		N		S	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	CH ₃	CH ₃	H	H	82,6	136—137/4	1,4800	62,33	62,04	10,44	10,41				
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	80,2	146—149/4	1,4810	62,82	63,80	11,06	10,71				
CH ₃ -N	H	H	CH ₃	CH ₃	71,4	144—148/4	1,4940	63,79	64,18	11,30	11,30	7,16	7,48		
CH ₃ -N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	66,8	150—154/3	1,4930	66,04	65,63	11,37	11,52	7,14	6,96		
S	CH ₃	CH ₃	H	H	94,3	91*	—	56,42	56,80	9,98	9,53			16,55	16,85
S	H	H	CH ₃	CH ₃	83,5	99*	—	56,40	56,80	9,79	9,53			16,87	16,85

* Т, мл., С°.

продолжалось в течение часа, растворитель отогнан, остаток растворен в 20 мл воды и экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты объединены и высушены над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 8,7 г (50,6%) 2-оксиметил-5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октана, т. кип. 113—116°/2 мм, n_D^{20} 1,4750. Найдено %: С 62,50; Н 9,65. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: С 62,76; Н 9,36.

б) К охлажденному до -60° раствору 10,7 г (0,05 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты в 50 мл сухого эфира при энергичном перемешивании в течение 2 час. при капан раствор 1,1 г (0,03 моля) алюмогидрида лития в 150 мл сухого эфира. После того как температура поднялась до -10° , к смеси последовательно добавлены: 1 мл воды, 1 мл 15% раствора едкого натра и 3 мл воды. Эфирный раствор слит с осадка, осадок несколько раз промыт эфиром и отфильтрован, эфирный раствор высушен над сульфатом магния. Перегонкой остатка получено 2,4 г (28,0%) 2-оксиметил-5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октана, т. кип. 113—117°/2 мм n_D^{20} 1,4740. Найдено %: С 63,12; Н 9,54. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: С 62,76; Н 9,36.

ՎԵՑԱՆԿԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐՈՎ ԳԼԻՑԻԿԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՒՍԱՐՎՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

O,S,N-պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլերով գլիցիդային թթուների էսթերների և նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթի փոխազդեցությունից ստացված են համապատասխան գլիցիդային թթուների նատրիումական աղերը (I—VI), որոնց O,S-պարունակողները էկվիվալենտ քանակությամբ աղաթթվով մշակելուց և միաժամանակ ջրային գոլորշիներով թորելուց գոյանում են տետրահիդրոպիրանային և տետրահիդրոտիոպիրանային շարքի 4-ալդեհիդները (VII—X):

Լիթիում ալյումոսիդիդի օգնությամբ գլիցիդային թթուների էսթերների վերականգնումից ստացված են համապատասխան 1,3-դիոլները (I—VI), 5,5-դիմեթիլ-1,6-դիօքսասպիրո[2,5]օկտան-2-կարբոնաթթվի էթիլէսթերի վերականգնումից նատրիումի բորհիդրիդով առաջանում է 2-օքսիմեթիլ-5,5-դիմեթիլ-1,6-դիօքսասպիրո[2,5]օկտան (VII):

SOME TRANSFORMATIONS OF GLYCIDIC ACID ESTERS OF SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING O, S AND N

R. H. KOUROYAN, S. A. MINASSIAN and S. H. VARDANIAN

On the basis of glycidic acid esters of six-membered heterocyclic compounds containing O, S and N the corresponding glycidol and 1,3-diols have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).