

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 4-АЛЬДЕГИДОВ  
 ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО И  
 ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВОГО РЯДОВ

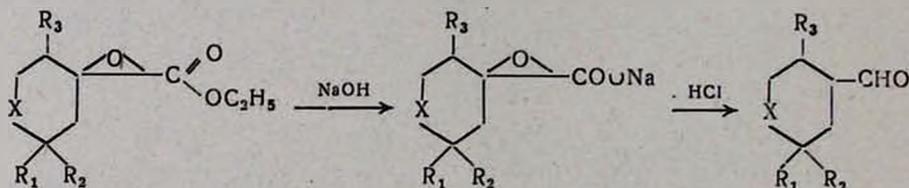
Р. А. КУРОЯН, Н. С. АРУТЮНЯН, С. А. МИНАСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 1 IV 1977

Известные способы синтеза шестичленных гетероциклических 4-альдегидов имеют ряд недостатков, затрудняющих широкое и разно-стороннее исследование этих соединений [1, 2].

Нами разработан новый и в препаративном отношении удобный способ получения кислород- и серусодержащих гетероциклических 4-альдегидов. Для этой цели использован ранее описанный метод синтеза глицидных эфиров шестичленных гетероциклических 4-кетонов [3], легко превращающихся под действием едкого натра в соответствующие натриевые соли. Показано, что обработка последних эквивалентным количеством соляной кислоты с одновременной отгонкой водяными парами приводит к образованию ожидаемых альдегидов по схеме



$R_1, R_2, R_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_3\text{H}_7, \text{X} = \text{O}, \text{S}$

Чистота полученных альдегидов определена ГЖХ, элементарным анализом и данными ИК спектров, указывающими на наличие альдегидной группы поглощения в областях 1720, 2720  $\text{cm}^{-1}$ .

Следует отметить, что общий выход в процессе превращения гетероциклического кетона в соответствующий альдегид по предлагаемому способу намного превышает выходы по существующим методам [1, 2].

Экспериментальная часть

Часть использованных глицидных эфиров описана в [3], константы остальных приведены в табл. 1. Хроматографический анализ проведен по [4], ИК спектры сняты на приборе UR-20.

Таблица I

## Глицидные эфиры

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		S, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	CH <sub>3</sub>	H	61,6	94—95/2	1,4565	1,1086	60,13	59,97	6,88	7,09		
O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	71,6	134—136/4	1,4562	1,0400	63,26	63,13	8,71	8,83		
O	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	59,0	120—122/3	1,4613	1,0676	63,28	63,13	9,11	8,83		
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	39,9	124—127/2	1,4652	1,0532	64,28	64,43	9,27	9,15		
O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51,0	127—130/3	1,4657	1,0663	64,64	64,43	9,26	9,15		
S	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73,9	128—131/2	1,4960	1,1008	59,13	58,99	8,33	8,25	13,12	13,28

*Натриевая соль 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты.* К раствору 40 г (1 моля) едкого натра в 100 мл воды при перемешивании в течение 0,5 часа прибавляют 214 г (1 моль) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)-октан-2-карбоновой кислоты. Температура реакционной массы поднимается до 30—40°. Смесь перемешивают еще 2 часа, отфильтровывают выпавший осадок, промывают эфиром и сушат в эксикаторе. Выход 205,5 г (98,7%), т. пл. 228°. Найдено %: С 51,87; Н 6,48. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Na. Вычислено %: С 51,92; Н 6,29.

При синтезе альдегидов нет необходимости в выделении соли глицидной кислоты, поэтому после гидролиза соль растворяют в 200 мл воды, промывают эфиром и водный слой применяют для получения альдегида.

*2,2-Диметил-4-формилтетрагидропиран.* Водный раствор натривой соли 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро(2,5)октан-2-карбоновой кислоты нагревают до 80—90° и в течение 4 час. прикапывают 1 моль 15—20% раствора соляной кислоты. Образовавшийся альдегид перегоняют с водяным паром до тех пор, пока объем дистиллята достигнет 2 л. Дистиллят насыщают хлористым натрием, выделившийся слой экстрагируют эфиром порциями по 200 мл. Эфирный экстракт сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 85,9 г (60,9%), т. кип. 61°/7 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4530, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9910. Найдено %: С 67,40; Н 9,68. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 67,57; Н 9,92. ДНФГ, т. пл. 136° (из спирта), не дает депрессии температуры плавления с известным образцом. Найдено %: N 16,94. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: N 17,38.

Характеристики полученных альдегидов приведены в табл. 2.

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм
O	CH <sub>3</sub>	H	H	39,1	50/4
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	60,4	61/7
O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	52,5	75/4
O	<i>l</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	51,8	65/2
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	60,2	68/2
O	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	33,3	100—102,5
O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	43,4	84—86/5
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	51,9	73/2
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50,6	69/2
S	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	40,0	102—103/5

Таблица 2

## Альдегиды

n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		S, %	
		найде- но	опре- делено	найде- но	опре- делено	найде- но	опре- делено
1,4490	0,9953	65,38	65,59	9,52	9,43		
1,4530	0,9910	67,40	67,57	9,66	9,92		
1,4540	0,9205	69,33	69,25	10,31	10,32		
1,4560	0,8681	69,48	69,25	10,53	10,32		
1,4590	0,9925	69,11	69,25	10,56	10,32		
1,4570	0,9556	70,36	70,54	10,46	10,65		
1,4610	0,9700	70,28	70,54	10,46	10,65		
1,5000	1,0370	61,21	60,73	8,90	8,87	19,78	20,27
1,5020	1,0365	60,94	60,73	9,18	8,87	19,85	20,27
1,5050	1,0223	62,86	62,74	9,23	9,36	18,41	18,61

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамагорцян, А. П. Мкртчян Арм. хим. ж., 24, 503 (1971).
2. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, Авт. свид. СССР № 471361, Бюлл. изобр. № 19 (1975); Р. А. Куроян, А. Н. Паносян, Н. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 945 (1974).
3. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
4. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).