

УДК 547.81.07+543.51

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРЫ ЭФИРОВ 2,2-ДИАЛКИЛ-4-АЛКИЛ-  
 ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ-4-ЦИАНУКСУСНЫХ КИСЛОТ

С. А. ВАРТАНЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН, С. А. КАРАМЯН и  
 К. А. ТАТЕВОСЯН

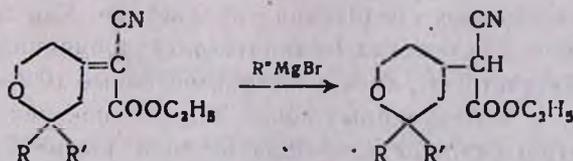
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1977

Взаимодействием этилового эфира 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксусной кислоты с алкилмагниибромидами синтезированы этиловые эфиры 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот (I—XII).

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что синтезированные нами  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусные эфиры являются смесью двух изомеров (3 : 1), отличающихся положением двойной связи в цикле. В настоящем сообщении описывается синтез эфиров 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот. Показано, что 2,2-диалкилпиранилиден-4-циануксусные эфиры на холоду легко присоединяют алкилмагниибромиды по двойной связи. Образовавшиеся магниорганические соединения подвергаются полному гидролизу, переходя в соответствующие эфиры 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот.



I—VII. R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

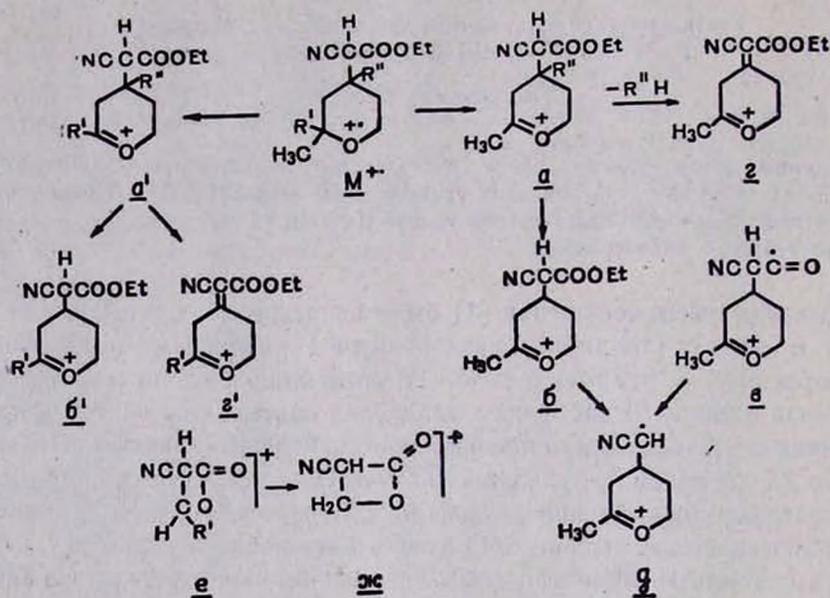
VIII—XII, R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Индивидуальность продуктов алкилирования установлена методом ГЖХ, а их строение—данными ИК спектроскопии (отсутствие поглощения двойной связи, наличие  $\nu$  1750  $\text{см}^{-1}$  (—COOR) и 2275  $\text{см}^{-1}$  (—C≡N), а также ЯМР и масс-спектрометрии).

ЯМР спектры (I—IV) сняты на приборе «Varian» T-60 с применением в качестве растворителя CCl<sub>4</sub>, а в качестве внутреннего стандарта—ТМС. I.  $\delta$  1,13 [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1,28 [5H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 2,7 [4H, CH<sub>2</sub> в цикле],

3,85 [2H, CH<sub>2</sub>O], 4,4 [1H, >CH]; II. δ 1,23 [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1,26 [3H, CH<sub>3</sub>], 1,40 [5H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 2,6 [4H, CH<sub>2</sub> в цикле], 3,5 [4H, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 3,7 [2H, CH<sub>2</sub>O], 4,4 [1H, >CH]; III. δ 1,13 [6H, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 1,28 [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1,43 [5H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 2,6 [4H, CH<sub>2</sub> в цикле], 3,9 [2H, CH<sub>2</sub>O], 4,3 [1H, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 4,45 [1H, CH]; IV. δ 1,2 [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1,42 [3H, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 1,52 [5H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 2,48 [6H, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 2,6 [4H, CH<sub>2</sub> в цикле], 3,45 [2H, CH<sub>2</sub>O], 4,12 [1H, >CH].

Данные масс-спектров соединений I—XII, приведены на схеме,



а масс-спектры некоторых соединений—на рисунке. Как видно, в масс-спектрах эфиров 2,2-диметил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусной кислоты присутствуют, хотя и малоинтенсивные (0,2—1,5% от максимального), пики молекулярных ионов. В масс-спектрах же 2-метил-2-этил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусной кислоты пики ионов  $M^+$  отсутствуют. Максимальными по массовым числам в этих спектрах являются ионы типа  $a$  и  $a'$ . Дальнейший распад всех соединений происходит одинаково. Независимо от значений  $R$  и  $R'$ , кроме ионов  $a$ - $d$ , возможные направления образования которых приведены на схеме, в масс-спектрах соединений с  $R'' = C_2H_5$ , *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (*изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (*изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (*изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) наблюдаются также пики ионов типа  $e$  с  $m/e$  125, 139, 153 и 167, соответственно. Сдвиг значения  $m/e$  на 14 а. е. с увеличением  $R''$  от Me до Am показывает, что ион  $e$  включает в себя радикал  $R''$ . Можно сказать, что ион  $e$  имеет единственно возможный элементный состав  $C_4H_2O_2NR''$ . Дальнейшей потерей соответствующей алкильной группы

из иона *e* образуется перегруппировочный ион *ж*, что подтверждается пиком соответствующего метастабильного иона. Образование иона *ж* именно этим путем подтверждает, что радикал R<sup>n</sup> находится при C<sub>4</sub> гетероцикла. Следует отметить также, что пики ионов *e* и *ж* являются наиболее интенсивными во всех масс-спектрах, а в отдельных случаях они имеют максимальную интенсивность (рис.).

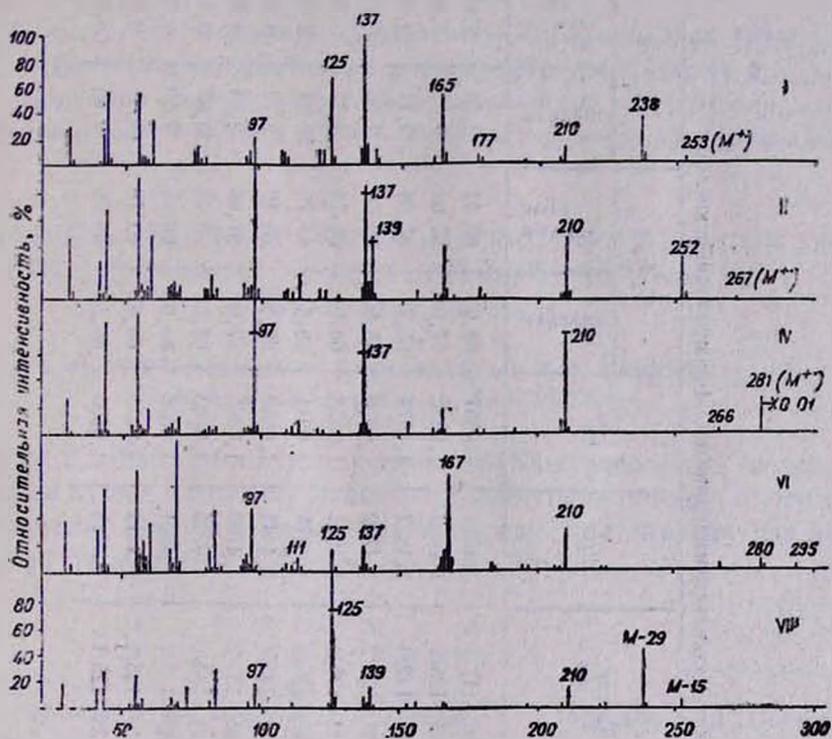


Рис. Масс-спектры соединений I, II, IV, VI и VIII.

### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при температуре напуска 70—75° и энергии ионизации 40—45 эв.

Эфиры 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот (I—XII). К охлажденному до 7° раствору реактива Гриньяра, полученного из 0,06 моля соответствующего алкилбромиды и 1,5 г магния в 50 мл абс. эфира, добавляют раствор 0,04 моля 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксусной кислоты в 100 мл абс. эфира. Смесь перемешивают при 0° в течение 1 часа, прибавляют 5 мл воды и 9,5 мл конц. соляной кислоты, нейтрализуют карбонатом калия. Экстрагированием эфиром и перегонкой получают I—XII (табл.).

Таблица

## Эфиры 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-диэвкусных кислот

Соединение	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	C, %		H, %		N, %	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
I	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70,0	116—117/1,2	1,4814	1,0651	65,98	66,41	9,24	9,15	5,59	5,52
II	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	66,5	123—125/1	1,4683	1,0382	67,01	67,64	9,53	9,46	5,31	5,26
III	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	55,8	141—142/3	1,4802	1,0674	68,25	67,64	9,74	9,46	5,09	5,26
IV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	53,2	130—135/2,5	1,4742	1,0475	68,55	68,78	9,56	9,74	5,44	5,37
V	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	48,5	123—125/1	1,4632	1,0553	68,96	68,78	9,91	9,74	5,13	5,37
VI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	40,5	136—139/2	1,4718	1,0341	69,54	69,79	10,21	9,99	5,01	4,78
VII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	42,7	133—135/1,2	1,4841	1,0818	69,98	69,79	9,75	9,99	4,96	4,78
VIII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63,4	135—137/2	1,4760	1,0468	67,95	67,64	9,54	9,46	5,34	5,26
IX	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	52,3	131—133/2	1,4765	1,0543	68,58	68,78	9,87	9,74	5,27	5,01
X	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48,4	137—138/2	1,4821	1,0695	68,97	68,78	9,59	9,74	5,23	5,01
XI	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	49,9	140—145/2,5	1,4812	1,0473	69,85	69,79	10,21	9,99	4,96	4,78
XII	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	41,7	123—125/1	1,4798	1,0595	69,56	69,79	9,85	9,99	4,58	4,78

2,2-դիալկիլ-4-ալկիլտետրահիդրոպիրանիլ-4-ցիանաթուցանիլ-  
 եթիլ-4-ալկիլտետրահիդրոպիրանիլ-4-ցիանաթուցանիլ-  
 ՄԱՍՍ-Սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրություններ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
 Ս. Ա. ԲԱՐԱՄՅԱՆ և Կ. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

2,2-դիալկիլտետրահիդրոպիրանիլ-4-ցիանաթուցանիլ-  
 ների և ալկիլմագնեզիումբրոմիդների փոխազդմամբ սինթեզվել են 2,2-դիալ-  
 կիլ-4-ալկիլտետրահիդրոպիրանիլ-4-ցիանաթուցանիլ-4-ցիանաթուցանիլ-  
 կառուցվածքը հաստատված է ՄՄՌ և մասս-սպեկտրոսկոպիկ մեթոդներով:

SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF  
 ETHYL 2,2-DIALKYL-4-ALKYLTETRAHYDROPYRANYL-4-  
 CYANOACETATES

S. H. VARTANIAN, R. M. KHACHATRIAN, R. T. GRIGORIAN,  
 S. A. KARAMIAN and K. A. TATEVOSSIAN

Ethyl 2,2-dialkyl-4-alkyltetrahydropyranyl-4-cyanoacetates have been synthesized by the interaction of ethyl 2,2-dialkyltetrahydropyranyledene-4-cyanoacetates and ethyl magnesium bromides; their structure has been established by means of NMR and mass-spectroscopy.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганыан, Р. М. Хачатрян, Р. Т. Григорян, С. А. Карамян, К. А. Татевосян, Арм. хим. ж., 31, 526 (1978).
2. A. J. Birch, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1943, 501.