

СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА β -(2,2-ДИМЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-
 ТИОПИРАН-4)- β -ОКСОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и А. П. ЕНГОЯН

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

Поступило 23 III 1979

Предложен способ синтеза метилового эфира β -(2,2-диметил-5,6-дигидротнпиран-4)- β -оксопропионовой кислоты исходя из 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротнпиран-4-ола. Табл. 1, библ. ссылок 2.

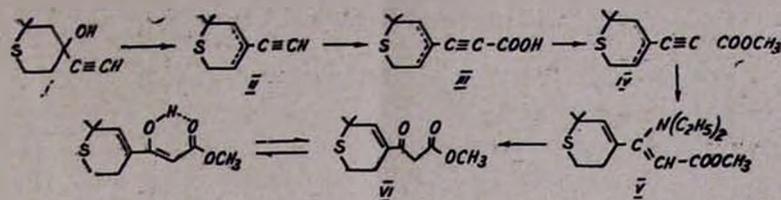
β -Кетоэфиры широко применяются во многих областях органической химии. Однако препаративные методы их получения несколько ограничены. В настоящем сообщении нами предлагается новый способ получения β -кетоэфиров, исходя из ацетиленовых карбинолов. В качестве такового в данной работе использован 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротнпиран-4-ол.

Дегидратация указанного карбинола приводит к смеси двух изомерных 2,2-диметил-4-этинилдигидротнпиранов II (А и Б) в соотношении 75 : 25 (ГЖХ), которое, однако, несколько варьирует от эксперимента к эксперименту в пределах 2—3%.

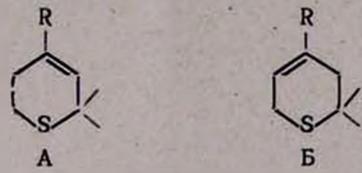
Карбоксилированием II получена смесь 2,2-диметил-4-этинилдигидротнпиранкарбоновых кислот III, этерификацией последних диазотметаном—смесь изомерных эфиров IV в том же соотношении (ГЖХ).

Гидратация метиловых эфиров пропиоловых кислот IV осуществлена путем присоединения к ним диэтиламина с последующим гидролизом, поскольку другие методы непосредственной гидратации к успеху не привели. Реакция присоединения амина к изомерной смеси метиловых эфиров винилпропиоловых кислот оказалась весьма своеобразной. Реакционным продуктом оказался исключительно β -аминоакрилат V А. Гидролизом последнего был получен метиловый эфир β -(2,2-диметил-5,6-дигидротнпиран-4)- β -оксопропионовой кислоты.

Строение производных изомерных дигидротнпиранов II—VI определялось методом ПМР спектроскопии.



В спектрах ПМР соединения II—IV наблюдаются 2 набора сигналов, соответствующих формам А и Б, при этом первая значительно преобладает.



В то же время в спектрах синтезированных β-аминоакрилата V и кетоэфира VI проявляются лишь сигналы формы А. В спектре ПМР последнего соединения наряду с сигналами кетоформы VI (табл.) наблюдается триплетный сигнал при 6,40 и синглеты при 5,0 и 12,20 м. д., которые, очевидно, следует отнести к протонам при эндоциклической (6,40 м. д.) и экзоциклической (5,0 м. д.) двойных связях и гидроксильной группы (12,20 м. д.) енольной формы VI.

Константа таутомерного равновесия $K = \text{кетон/енол} = 6$.

Таблица

Параметры спектров ПМР соединений II—VI*

Соединение	Форма А, δ, м. д. (J, Гц)				Форма Б, δ, м. д. (J, Гц)			
	2-CH ₃	C=CH	5-CH ₂	6-CH ₂	2-CH ₃	3-CH ₂	C=CH	6-CH ₂
II	1,35 с	5,95 т (1,80 Гц)	2,28 тд (5,20 Гц) 1,80 Гц	2,70 т (5,20 Гц)	1,30 с	2,28 м	6,20 тт	3,20 м
III	1,35 с	6,18 т (1,80 Гц)	2,28 тд (5,20 Гц) 1,80 Гц	2,68 т (5,20 Гц)	1,27 с	2,28 м	6,42 тт	3,22 м
IV	1,37 с	6,22 т (1,80 Гц)	2,32 тд (5,40 Гц) 1,80 Гц	2,73 т (5,40 Гц)	1,30 с	2,30 м	6,45 тт	3,27 м
V	1,35 с	5,25 т (1,80 Гц)	2,20 тд (5,60 Гц) 1,80 Гц	2,72 т (5,60 Гц)				
VI	1,35 с	6,50 т (1,60 Гц)	2,35 тд (5,20 Гц) 1,60 Гц	2,65 т (5,20 Гц)				

* Условные сокращения: с — синглет, м — мультиплет, т — триплет, тд — триплет × дублет, тт — триплет × триплет.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на стеклянных набивных колонках с использованием в качестве жидкой фазы 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW силанизированного ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian» T-60 с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

2,2-Диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол I получен по [1].

2,2-диметил-4-этинилдигидропираны II получены по [2].

2,2-Диметилдигидропиран-4-этинилкарбоновые кислоты III. К реактиву Гриньяра, полученному из 20 г (0,15 моля) бромистого этила и 3,6 г магния в 150 мл сухого тетрагидрофурана при 10—15° прикапывают 10,6 г (0,07 моля) II в 100 мл сухого тетрагидрофурана. На следующий день реакционную смесь охлаждают до—10—15° и при интенсивном перемешивании пропускают сильный ток сухой двуокиси углерода до окончания экзотермической реакции. Подкисляют на холоду 20% раствором серной кислоты и тщательно экстрагируют эфиром. После отгонки растворителя получают 10,5 г (76,6%) продукта с т. пл. 116—117°. Найдено %: С 60,97; Н 6,07; S 16,34. $C_{10}H_{12}O_2S$. Вычислено %: С 61,22; Н 6,07; S 16,77. ИК спектр, cm^{-1} : $C=C$ (1650), $C\equiv C$ (2230), $C=O$ (1710).

Метилловые эфиры 2,2-диметилдигидропиран-4-этинилкарбоновых кислот. IV. К раствору 6,5 г (0,033 моля) III в 100 мл сухого эфира при перемешивании постепенно добавляют эфирный раствор диазометана до прекращения выделения азота. По окончании перемешивают 30 мин., растворитель отгоняют и перегоняют в вакууме. Получают 6 г (86,21%) продукта с т. кип. 122—123°/2 мм; n_D^{20} 1,5462; d_4^{20} 1,077. Найдено %: С 63,51; Н 6,71; S 14,96. $C_{11}H_{14}O_2S$. Вычислено %: С 62,84; Н 6,71; S 15,25. ИК спектр, cm^{-1} : $C=C$ (1650), $C\equiv C$ (2230), $C=O$ (1745).

Метилловый эфир β -диэтиламино- β -(2,2-диметил-5,6-дигидропиран-4)акриловой кислоты V. К раствору 5,2 г (0,025 моля) IV в 40 мл сухого этанола на холоду добавляют 2,5 г (0,03 моля) сухого диэтиламина, кипятят 3 часа, отгоняют растворитель и продукт перегоняют в вакууме. Получают 5,7 г (81,3%) продукта с т. к. кип. 165—166°/3 мм, который при стоянии кристаллизуется с т. пл. 47—48°. Найдено %: С 64,07; Н 9,14; N 5,26; S 11,69. $C_{15}H_{25}NO_2S$. Вычислено %: С 65,58; Н 8,89; N 4,94; S 11,31. ИК спектр, cm^{-1} : $C=C$ (1570), $C=O$ (1715).

Синтез метилового эфира β -(2,2-диметил-5,6-дигидропиран-4)- β -оксипропионовой кислоты VI. К перемешиваемому раствору 3,5 г (0,013 моля) V в 25 мл эфира добавляют насыщенный раствор 3,15 г (0,024 моля) щавелевой кислоты в системе этанол—эфир, 1:10, содержащей следы воды. Смесь перемешивают 12 час., отфильтровывают, упаривают наполовину, остаток промывают водой и высушивают над сульфатом магния. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 2,1 г (74,4%) продукта с т. кип. 144—145°/3 мм; n_D^{20} 1,5270; d_4^{20} 1,1672. Продукт при стоянии кристаллизуется с т. пл. 119—120°. Найдено %: С 57,65; Н 6,93; S 13,95. $C_{11}H_{16}O_3S$. Вычислено %: С 57,88; Н 7,07; S 14,04.

ИК спектр, cm^{-1} : C=O (кето) (1715), C=O (сл. эфир) (1750), C=C (1675), C=C (енол. 1640).

β -(2,2-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրոթիոպիրան-4)- β -օքսոպրոպիոնատի
մեթիլ էսթերի սինթեզը

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Առաջարկված է β -կետոէսթերի՝ β -(2,2-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրոպիրան-4)- β -օքսոպրոպիոնատի մեթիլ էսթերի սինթեզը, ելնելով 2,2-դիմեթիլ-4-էթիլ-նիլտետրահիդրոպիրան-4-օլից:

SYNTHESIS OF METHYL β -(2,2-DIMETHYL-5,6-DIHYDRO- THIOPYRAN-4)- β -OXOPROPIONATE

R. S. VARTANIAN, G. V. GHAZARIAN and A. P. YENGOYAN

Synthesis of the title compound has been proposed starting with 2,2-dimethyl-4-ethyltetrahydrothiopyran-4-ol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахрем, В. В. Кохомская, Изв. АН СССР, сер. хим., 12, 2156 (1963).
2. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шахбадян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 95 (1964).