

СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА β -(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРО-
 ТИОПИРАН-4)- β -ОКСОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

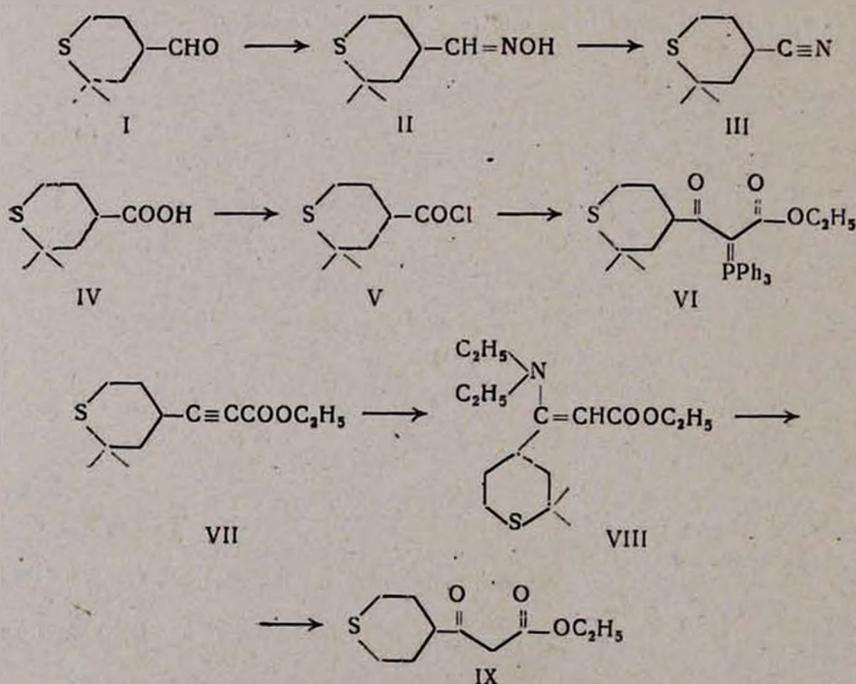
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мпджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VI 1979

Предложен метод синтеза нового β -кетозфира—этилового эфира (2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)- β -оксопропионовой кислоты.

Библ. ссылок 4.

Недавно нами был предложен ряд методов синтеза эфиров β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -оксопропионовой кислоты [1—3], в настоящем сообщении—синтез этилового эфира β -(2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)- β -оксопропионовой кислоты по следующей схеме:



В качестве исходного соединения был выбран 2,2-диметил-4-формилтетрагидротиопиран (I) [4]. Превращением его в оксим и дальнейшей дегидратацией был получен нитрил III, который был гидролизован в кислоту IV и переведен далее в хлорангидрид V. Ацилированием карбэтоксиметилентрифенилфосфорана хлорангидридом 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-карбоновой кислоты V был получен илид VI.

Пиролиз последнего привел к образованию этилового эфира (2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)пропионовой кислоты VII, которая была гидратирована в искомый β -кетозфир IX превращением в енамин VII с последующим гидролизом.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе «Хром-4» на стеклянных набивных колонках с использованием в качестве жидкой фазы силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW, силанизированном ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20.

Оксим 2,2-диметил-4-формилтетрагидротиопирана (II). К перемешиваемой смеси 9 г (0,062 моль) I и 4,3 г (0,062 моля) гидрохлорида гидроксиламина при 0° добавляют 3,6 г (0,065 моля) гидроокиси калия в 12 мл воды. По окончании охлаждающую баню убирают и перемешивание продолжают при комнатной температуре 5—6 час. Экстрагируют бензолом и водный слой высаливают поташом. Экстракт высушивают над сульфатом магния, растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,5 г (60%) продукта с т. кип. 115—6°/3 мм, n_D^{20} 1,5058, d_4^{20} 1,0701. Найдено %: С 55,81; Н 8,54; N 8,15; S 18,73. $C_8H_{15}NSO$. Вычислено %: С 55,45; Н 8,73; N 8,08; S 18,51. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (C=N); 3340 (OH).

2,2-Диметил-4-цианотетрагидротиопиран (III). Смесь 4,8 г (0,028 моля) II, 24 мл уксусного ангидрида и 0,05 г ацетата натрия кипятят с обратным холодильником 3 часа, охлаждают и медленно добавляют 120 мл воды. Экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния. Растворитель и уксусную кислоту отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,4 г (56%) продукта с т. кип. 91—2°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4905, d_4^{20} 1,0362, который при длительном стоянии кристаллизуется с т. пл. 88—89°. Найдено %: С 62,01; Н 8,32; N 8,27; S 20,70. $C_8H_{13}NS$. Вычислено %: С 61,89; Н 8,44; N 9,02; S 20,65. ИК спектр, cm^{-1} : 2250 (C≡N).

2,2-Диметилтетрагидротиопиран-4-карбоновая кислота (IV). К кипящему раствору 10,8 г (0,07 моля) III в 25 мл этанола прикапывают 56 мл 20% спиртового раствора гидроокиси калия и кипятят 5 час. Этанол отгоняют, добавляют воду и раствор экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют 8—10% соляной кислотой и выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой, высушивают на воздухе, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием. Перекристаллизовывают из гексана. Получают 10 г (82,6%) продукта с т. пл. 66—67°. Найдено %: С 55,21;

H 8,05; S 18,52. $C_8H_{14}O_2S$. Вычислено %: C 55,14; H 8,1; S 18,4. ИК спектр, cm^{-1} : 1700 (C=O).

Хлорангидрид 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-карбоновой кислоты (V). К охлажденному раствору 9 г (0,45 моля) IV в 30 мл бензола добавляют 12 г (0,1 моля) хлористого тионила в 10 мл бензола. Реакционную смесь кипятят 1,5 часа с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Растворитель и избыток хлористого тионила отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 9 г (90%) продукта с т. кип. 80—81°/1 мм, n_D^{20} 1,5148, d_4^{20} 1,1582. Найдено %: C 50,02; H 6,75; S 16,81; Cl 18,07. $C_8H_{13}OSCl$. Вычислено %: C 49,86; H 6,8; S 16,64; Cl 18,4. ИК спектр, cm^{-1} : 1800 (C=O).

2,2-Диметилтетрагидротиопиран-4-оилкарбэтоксиметилентрифенилфосфоран (VI). К растворенному в 150 мл бензола 25,2 г (0,072 моля) карбэтоксиметиленфосфорана при комнатной температуре добавляют 7 г (0,036 моля) V в равном объеме бензола. Смесь перемешивают 12 час., соль трифенилфосфония отфильтровывают и промывают бензолом. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в минимальном количестве этанола, добавляют воду до не исчезающего помутнения и оставляют до полного выделения кристаллов (10—12 час). Кристаллы отсасывают и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 15 г (80%) продукта с т. пл. 158—159°. Найдено %: C 71,52; H 6,47; S 6,48; P 6,09. $C_{30}H_{33}O_3PS$. Вычислено %: C 71,40; H 6,59; S 6,35; P 6,14. ИК спектр, cm^{-1} : 1565 (C=O кето.), 1665 (C=O карбэтокси.).

Этиловый эфир (2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)пропионовой кислоты (VII). 14 г (0,028 моля) VI пиролизуют в колбе Клайзена при 1—2 мм и температуре бани 250°. Собирают фракцию, кипящую до 200°/1—2 мм. После повторной перегонки получают 4,7 г (74,1%) продукта с т. кип. 145—6°/4 мм, n_D^{20} 1,5101, d_4^{20} 1,0545. Найдено %: C 63,77; H 8,23; S 14,64. $C_{12}H_{18}O_2S$. Вычислено %: C 63,68; H 8,02; S 14,17. ИК спектр, cm^{-1} : 2250 (C≡C); 1720 (C=O).

Этиловый эфир β-(диэтиламино)-β-(2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)акриловой кислоты (VIII). К 4 г (0,018 моля) VII в 40 мл абс. этанола добавляют 1,5 г (0,04 моля) диэтиламина и раствор кипятят 1 час с обратным холодильником. Этанол отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,6 г (66,8%) продукта с т. кип. 175—6°/4 мм, n_D^{20} 1,5222, d_4^{20} 1,0296. Найдено %: C 64,58; H 10,23; N 5,01; S 10,85. $C_{16}H_{22}O_2NS$. Вычислено %: C 64,17; H 9,76; N 4,68; S 10,71. ИК спектр, cm^{-1} : 1580 (C=C); 1750 (C=O).

Этиловый эфир β-(2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)-β-оксипропионовой кислоты (IX). 2 г (0,007 моля) VIII растворяют в небольшом количестве эфира и при перемешивании добавляют насыщенный раствор 0,9 г (0,1 моля) щавелевой кислоты в системе этанол—эфир, 1:10, содержащей 1—2 капли воды. Выделившуюся соль амина отфильтровывают, фильтрат уваривают наполовину, промывают водой и высушивают над сульфатом магния. Растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,2 г (70,6%) продукта с т. кип. 155—6°/5 мм, n_D^{20}

1,5055, d_{20}^{20} 1,1142. Найдено %: С 59,04; Н 8,17; S 13,21. $C_{12}H_{20}O_3S$. Вычислено %: С 58,98; Н 8,25; S 13,12. ИК спектр, cm^{-1} : 1720 (C=O кето.); 1750 (C=O карбэтокси.); 1660 (C=C енол.); 3400 (ОН енол.).

β -(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4)- β -օքսոպրոպիոնատի էթիլ էսթերի սինթեզ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նշվելով 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոթիոպիրանից, առաջարկված է նոր β -կետոէսթերի՝ β -(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4)- β -օքսոպրոպիոնատի էթիլ էսթերի սինթեզը:

SYNTHESIS OF ETHYL β -(2,2-DIMETHYLTETRAHYDROTHIOPYRAN-4)- β -OXOPROPIONATE

R. S. VARTANIAN, Zh. V. KAZARIAN and S. A. VARTANIAN

A method for the preparation of ethyl β -(2,2-dimethyltetrahydrothiopyran-4)- β -oxopropionate from 2,2-dimethyl-4-formyltetrahydrothiopyran has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Ս. Վարտանյան, Ջ. Վ. Կազարյան, Ս. Ա. Վարտանյան, ХГС, 3, 309 (1979).
2. Ր. Ս. Վարտանյան, Ջ. Վ. Կազարյան, Ս. Ա. Վարտանյան, ХГС, 4, 466 (1979).
3. Ր. Ս. Վարտանյան, Ջ. Վ. Կազարյան, Ս. Ա. Վարտանյան, Арм. хим. ж., 33, 163 (1980):
4. Ր. Ա. Կуроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Минасян, С. А. Վարտանյան, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).