

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНКЕТОНОВ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО РЯДА

Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

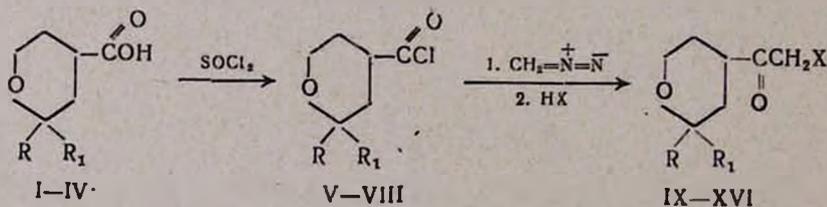
Поступило 7 V 1980

На основе алкилзамещенных тетрагидропиран-4-карбоновых кислот разработаны методы получения хлорметил- и бромметилкетонов тетрагидропиранового ряда.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

$\alpha$ -Галогенкарбонильные соединения тетрагидропиранового ряда описаны в двух работах. Первая из них относится к получению 4-тетрагидропиранилбромметилкетона [1], другая — к синтезу 4-бром-4-формилтетрагидропиранов [2].

Целью настоящей работы была разработка доступного метода синтеза 2-моно- или дизамещенных 4-тетрагидропиранилгалогенметилкетонов. Для синтеза вышеуказанных соединений в качестве исходных продуктов были использованы 2-алкил (диалкил) тетрагидропиран-4-карбоновые кислоты [3, 4]. Соответствующие хлорангидриды V—VIII были получены взаимодействием карбоновых кислот I—IV с хлористым тиоцианом [3]. Взаимодействием синтезированных хлорангидридов с диазостаном получены диазокетоны, которые без выделения из реакционной среды превращались под действием галогеноводородных кислот в соответствующие галогенметилкетоны IX—XVI.



I, V, IX, XIII. R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; II, VI, X, XIV. R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
 III, VII, XI, XV. R=H, R<sub>1</sub>=*изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; IV, VIII, XII, XVI. R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Чистота кетонов определена хроматографически: время их удерживания приведено в табл. 2, а структура доказана данными ИК ( $\nu_{C=O}$  1735—1740 см<sup>-1</sup>) и ПМР спектров, в последних протоны галогенметиль-

ной группы проявляются в виде синглета при 4,10 (IX), 4,22 (X), 4,0 (XI) и 3,83 м. д. (XIII).

### Экспериментальная часть

ГМР спектры сняты на спектрометре «Varian T-60», в качестве стандарта применялся ТМС. ИК спектры сняты на приборе UR-20, ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» по методу [5]. 2,2-Диметил-, 2-метил-2-этил-, 2-изопропилтетрагидропиран-4-карбоновые кислоты (I—III) описаны в работах [3, 4].

**2-Пропилтетрагидропиран-4-карбоновая кислота (IV).** К 31,2 г (0,2 моля) 2-пропил-4-формилтетрагидропирана [6] при охлаждении водой прикапывают 31,6 г (0,2 моля) перманганата калия в 700 мл воды с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Реакционную смесь оставляют на 6 ч, отфильтровывают от двуокиси марганца, промывают теплой водой. Фильтрат упаривают до 80—100 мл, подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 26,8 г (77,8%) карбоновой кислоты IV с т. кип. 122—123°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4600,  $d_4^{20}$  1,0940. Найдено %: С 62,86; Н 9,47.  $C_9H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 62,77; Н 9,36. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1720 (C=O), 3300—3200 (ОН).

Хлорангидрид 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (V) описан в [3]. VI—VIII получены аналогично (табл. 1).

Таблица 1

Хлорангидриды 2-алкил(диалкил)тетрагидропиран-4-карбоновых кислот (VI—VIII)

Соединение	R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
							C	H	Cl	C	H	Cl
VI	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	83/3	1,4710	1,1060	56,51	7,80	18,36	56,68	7,92	18,59
VII	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77	71—72/2	1,4670	1,0910	56,80	8,07	18,63	56,68	7,92	18,59
VIII	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71	83—84/2	1,4660	1,0928	56,72	7,83	18,41	56,68	7,92	18,59

**2-Алкил(диалкил)-4-тетрагидропиранилхлорметилкетоны (IX—XII).** К охлажденному льдом и солью эфирному раствору диазометана, полученному из 41 г (0,4 моля) N-нитрозометилмочевинны [7], при перемешивании прикапывают 0,1 моля хлорангидрида в 100 мл абс. эфира с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 0°. После этого перемешивают еще один час при комнатной температуре, охлаждают до —5° и прикапывают 100 мл 36% соляной кислоты. На следующий день содержимое колбы нагревают при 30° в течение часа, эфирный слой отделяют, промывают 5% раствором поташа, сушат над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

## Галогенкетоны (IX—XVI)

Соединение	R	R <sub>1</sub>	X	Выход, %	T. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Время удерживания, мин/°C
IX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	82	117—120/6	1,4810	1,1324	3,2/156
X	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	85	123—124/5	1,4770	1,1470	2,8/176
XI	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	86	114—115/3	1,4785	1,1004	2,9/176
XII	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	78	129—130/5,5	1,4740	1,0930	3,2/176
XIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	80	114—116/4	1,4950	1,2024	4,3/156
XIV	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	70	130—132/5	1,4945	1,2005	4,0/176
XV	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	86	134—137/6	1,4820	1,2775	3,9/176
XVI	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	92	132—134/4	1,4810	1,2755	4,3/176

Таблица 2

Найдено, %			Вычислено, %		
С	Н	Hal	С	Н	Hal
56,78	8,11	18,34	56,69	7,92	18,56
58,49	8,21	17,40	58,67	8,37	17,32
58,80	8,52	17,15	58,67	8,37	17,32
58,46	8,45	17,24	58,67	8,37	17,32
45,83	6,58	33,71	45,98	6,43	33,98
48,30	6,98	31,91	48,20	6,88	32,07
48,14	6,72	32,22	48,20	6,88	32,07
48,07	6,67	32,16	48,20	6,88	32,07

2-Алкил(диалкил)-4-тетрагидропиранилбромметилкетоны (XIII—XVI). Бромкетоны получают аналогично хлоркетонам с той разницей, что после получения diaзокетона вышеописанным способом вместо соляной кислоты прикапывают бромистоводородную. Обрабатывают тем же способом (табл. 2).

### ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՀԱՆՐԱՆԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ալկիլտեղակալված տետրահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթուների բազայի վրա ճշակված է 2-ալկիլ(դիալկիլ)-4-տետրահիդրոպիրանհալոգենմեթիլկետոնների սինթեզի մեթոդները:

### SYNTHESIS OF HALOKETONES OF THE TETRAHYDROPYRAN SERIES

R. A. KUROYAN, A. I. MARKOSSIAN and S. A. VARTANIAN

Methods for the synthesis of 2-alkyl(dialkyl)-4-tetrahydropyranhalomethylketones have been elaborated using alkyl substituted tetrahydropyran-4-carboxylic acids as starting materials.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Burger, Пат. США, № 2.400.913 (1946).
2. Р. А. Куроян, К. Э. Слакова, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 717 (1977).
3. Р. А. Куроян, Ф. В. Дангян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 29, 447 (1976).
4. А. П. Емгоян, Р. А. Куроян, К. С. Лусарарян, ХГС, 1979, 311.
5. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
6. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).
7. «Общий практикум по органической химии», под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 532.