

УДК 811+547.818.1

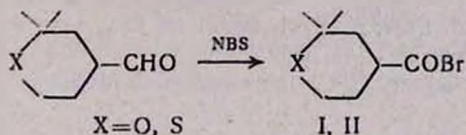
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БРОМАНГИДРИДОВ 2,2-ДИМЕТИЛ-ТЕТРАГИДРОПИРАН(ТИОПИРАН)-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН, Ш. П. МАМБРЕЯН и С. А. ВАРТАНЯН

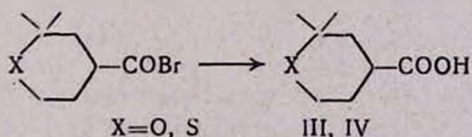
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1981

В продолжение исследований в области синтеза функционально замещенных 4,4-тетрагидропиранов и тетрагидротиипиранов разработан способ синтеза бромангидридов 2,2-диметилтетрагидропиран(тиопиран)-4-карбоновых кислот (I, II) в одну стадию из соответствующих карбоксальдегидов [1] окислением N-бромсукцинимидом.



I, II использованы для получения ранее описанных 2,2-диметилтетрагидропиран(тиопиран)-4-оилкарбэтоксиметилентрифенилфосфоранов [2, 3], а также кислот III, IV.



Этот путь синтеза имеет определенное преимущество перед [3], поскольку сокращается число стадий и превращения осуществляются с количественными выходами.

Экспериментальная часть

Бромангидрид 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (I) получен по методике, описанной в [4]. Из 6,3 г (0,044 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-альдегида, растворенного в 100 мл сухого CCl_4 , и 8,0 г (0,05 моля) N-бромсукцинимиды получают 8,1 г (82,7%) I с т. кип. 85—86°/3 мм, n_D^{20} 1,4998, d_4^{20} 1,5090. Найдено %: С 43,67; Н 6,01.

$C_8H_{13}O_2Br$. Вычислено %: С 43,46; Н 5,93. ИК спектр, cm^{-1} : 1820 ($C=O$).

Полученный бромангидрид лучше использовать в дальнейших превращениях, не перегоняя, т. к. это ведет к потере продукта.

Бромангидрид 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-карбоновой кислоты (II). Аналогично вышеописанному из 7,0 г (0,044 моля) 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-альдегида в 100 мл сухого CCl_4 и 8,0 г (0,05 моля) N-бромсукцинимида получают бромангидрид, который подвергают дальнейшим превращениям, не перегоняя, из-за осмоления.

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-карбоновая кислота (III). К 4,4 г (0,02 моля) I добавляют 20% раствор NaOH до щелочной реакции. Нейтральные продукты экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют конц. HCl, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 3,0 г (93,7%) III [5].

2,2-Диметилтетрагидротиопиран-4-карбоновая кислота (IV). Аналогично из 7,1 г (0,03 моля) II получают 4,0 г (76,9%) IV [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 945 (1974).
2. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, ХГС, 3, 309 (1979).
3. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 33, 224 (1980).
4. Jak-Fa Cheung, Tetrah. Lett., 40, 3809 (1979).
5. Р. А. Куроян, Ф. В. Дангян, Н. С. Арутюнян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 29, 447 (1976).