

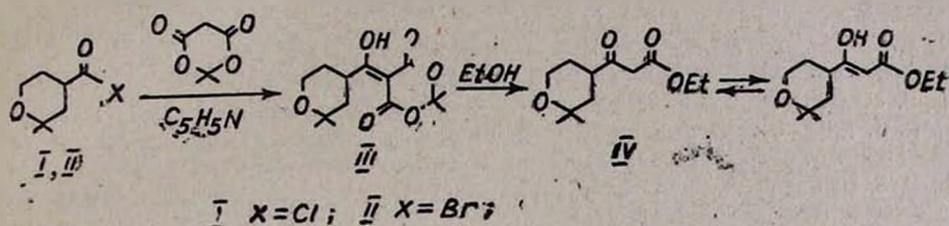
# СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА $\beta$ -(2,2-ДИМЕТИЛ-4-ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ)- $\beta$ -ОКСОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

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

Поступило 3 VII 1984

Недавно нами был предложен ряд методов синтеза эфиров  $\beta$ -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)- $\beta$ -оксопропионовой кислоты [1—3]. В настоящем сообщении приводится метод синтеза этилового эфира названной кислоты по следующей схеме:



Взаимодействием галогенангидридов 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилкарбоновой кислоты [4, 5] с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом [6] получено соединение III по методике [7], этанолиз которого приводит к целевому  $\beta$ -кетозфиру IV.

## 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 регистрировали на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

5-(2,2-Диметил-4-тетрагидропираноил)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион (III). К раствору 14,4 г (0,1 моля) 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионона, 15,8 г (0,2 моля) пиридина в 50 мл сухого хлористого метилена в атмосфере азота при 0° добавляют 14,4 г (0,11 моля) I или 24,3 г (0,11 моля) II в 25 мл сухого хлористого метилена. Перемешивают 1 ч при 0°, постепенно доводят до комнатной температуры и перемешивают еще 1 ч. Отгоняют растворитель и непрореагировавшие исходные вещества при пониженном давлении. К остатку добавляют эфир, выделенный гидрохлорид пиридина отфильтровывают. После отгонки эфира получают 20,0 г (70%) маслообразного вещества III. Найдено %: С 59,66; Н 7,48.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Вычислено %: С 59,15; Н 7,04, М234. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1660 (C=C, енол.), 1740 (C=O), 3400 (ОН енол). Спектр ПМР (в  $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 10,40 с (1Н, ОН), 3,80—

3,50 (2H, 6'CH<sub>2</sub>), 2,67 м (1H, 4'H), 2,40 с [3H (e), 2CH<sub>2</sub>], 2,00—1,40 м (4H, 5' и 3'CH<sub>2</sub>), 1,70 с [3H (a), 2CH<sub>2</sub>], 1,20 с (6H, 2'CH<sub>2</sub>).

Этиловый эфир β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-β-оксопропионовой кислоты (IV). Раствор 14,2 г (0,05 моля) III в 100 мл этилового спирта кипятят 2 ч до окончания выделения CO<sub>2</sub>. Отгоняют растворитель, продукт перегоняют. Получают 6,0 г (52%) соединения IV с т. кип. 127—128°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4698,  $d_4^{20}$  1,0859. Найдено %: С 63,38; Н 9,0. С<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 63,10; Н 8,80. М 228. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1660 (C=C енол.), 1720 (C=O, кетон), 1750 (C=O, сл. эфирн.), 3400 (ОН, енол.). Спектр ПМР (в ССl<sub>4</sub>),  $\tau$ ; м. д.: 12,17 с (0,25H, ОН), 4,93 с (0,25H, C=CH), 4,16 к (2H, J=7 Гц, COOCH<sub>2</sub>), 3,80—3,54 м (2H, 6CH<sub>2</sub>), 3,40 с (1,5H, COCH<sub>2</sub>), 2,75 м (1H, 4H), 1,80—1,40 м (4H, 3 и 5CH<sub>2</sub>), 1,24 т (3H, J=7 Гц, COOCH<sub>2</sub>), 1,20 с (6H, 2CH<sub>2</sub>).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, ХГС, 1979, 309.
2. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, ХГС, 1979, 466.
3. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 33, 163 (1980).
4. Р. А. Куроян, Ф. В. Дангян, Н. С. Арутюнян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 29, 447 (1976).
5. Р. С. Вартамян, Ж. В. Казарян, Ш. П. Мамбреян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 34, 793 (1981).
6. D. Davidson, S. A. Bernard, J. Am. Chem. Soc., 70, 3426 (1948)
7. J. Oikawa, K. Sugana, O. Jonemitsu, J. Org. Chem., 43, 2087 (1978).

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 328—331 (1985 г.)

УДК 541.64 : 678.743 : 678.473.3

### КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ЧАСТИЧНО ХЛОРИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

К. К. ЮТУДЖЯН, Л. Б. КРЕНЦЕЛЬ, Э. С. ВОСКАНЯН и Т. А. НИКОЛАЕВА

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 10 1 1984

Хлорирование каучука—весьма сложный процесс, включающий в себя реакции заместительного и присоединительного хлорирования, а также циклизацию цепи [1, 2]. Механизм этого процесса изучен недостаточно, несмотря на то, что продукты хлорирования нашли широкое применение в промышленности. Особенно слабо исследована первая стадия реакции—замещение, в ходе которой двойные связи сохраняются. Характерными особенностями этой стадии являются чрезвычайно большая скорость реакции [3] и при среднем содержании хлора менее одного атома на звено изопрена (Cl/C<sub>5</sub>)—резко выраженная неоднородность продукта по составу (композиционная неоднородность). Так, при среднем составе 0,5 Cl/C<sub>5</sub>, по данным фракциониро-