



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

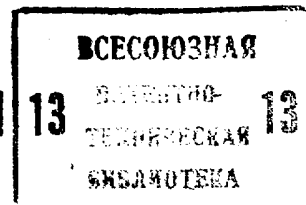
(19) **SU** (11) **1188171 A**

(51) **4 C 07 D 309/10**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3722686/23-04
(22) 05.04.84
(46) 30.10.85, Бюл. № 40
(71) Институт органической химии
АН АрмССР
(72) А.А.Геворкян, М.С. Саргсян
К.А.Петросян, Ю.М.Блажин и С.К.Ого-
родников
(53) 547.814.07(088.8)
(56) Burger A. Turuball. L.B. Din-
viddle. I.G. Some derivatives of Tetra-
hydropyran as Potential Pharma-
colodynamic Agents. - F.Am.Chem. Soc.,
1950, 72, 5512.
(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4-ГИД-
РОКСИМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНА с ис-
пользованием производного тетрагид-
ропирана, металлоорганического сое-
динения и органического раствори-
теля, отличающийся

тем, что, с целью увеличения выхода
целевого продукта, 4-метилентетра-
гидропиран подвергают взаимодейст-
вию со смесью боргидрида натрия
и эфирата трехфтористого бора в токе
азота в среде 4-метилентетрагидро-
пирана в качестве органического
растворителя с последующим окисле-
нием реакционной смеси перекисью
водорода.

2. Способ по п.1, отлича-
ющийся тем, что процесс
проводят при молярном соотношении
4-метилентетрагидропирана, боргид-
рида натрия и эфирата трехфторис-
того бора 14:1-2:1, 2-2, 4 соответст-
венно.

3. Способ по п.1, отлича-
ющийся тем, что процесс
проводят при температуре от - 10
до + 20 °С.

(19) **SU** (11) **1188171 A**

Изобретение относится к способу получения 4-гидроксиметилтетрагидропирана /МТГП/, который находит применение в качестве полупродукта в синтезе (4-тетрагидропирил) метилоксиуксусной кислоты, применяющейся в сельском хозяйстве в качестве фитогормона.

Целью изобретения является увеличение выхода целевого продукта.

Пример 1. Получение 4-гидроксиметилтетрагидропирана.

В колбу, продуваемую азотом, помещают 49 г (0,05 моль) МТГП и 1,3 г (0,035 моль) боргидрида натрия и при -10°C , при перемешивании по каплям добавляют 5,7 г (0,04 моль) эфира трехфтористого бора. Перемешивание при этой же температуре 2 ч. Затем температуру доводят до 30°C , прибавляют 2 мл воды и 12 мл 3 н. раствора NaOH и по каплям - 12 мл 30%-ной перекиси водорода. Реакционную массу обрабатывают раствором сульфата натрия, отделяют органический слой, водный слой экстрагируют эфиром, объединяют органические слои, сушат сульфатом магния. После удаления эфира и МТГП разгонкой в вакууме выделяют 11,6 г (83%, рассчитано на эфират трехфтористого бора) 4-гидроксиметилтетрагидропирана, т. кип. $100-102^{\circ}\text{C}/10\text{мм}$, $n_D^{20} 1,4605$.

Найдено, %: С 61,72; Н 10,14.

Вычислено, %: С 62,07; Н 10,34.

Пример 2. В колбу, продуваемую азотом, помещают 49 г (0,5 моль) МТГП и 2 г (0,053 моль) боргидрида натрия и при 0°C при перемешивании по каплям прибавляют 8,6 г (0,06 моль) эфира трехфтористого бора. Перемешивание при этой же температуре продолжают 3 ч. Затем температуру доводят до 35°C , прибавляют 3 мл воды и 18 мл 3 н. раствора NaOH и по каплям - 18 мл 30%-ной перекиси водорода. После обычной обработки выделяют 18 г (92%) 4-гидроксиметилтетрагидропирана, т. кип. $97-98/10\text{мм}$, $n_D^{20} 1,4614$.

Пример 3. В колбу, продуваемую азотом, помещают 49 г (0,5 моль) МТГП и 2,6 г (0,07 моль) боргидрида натрия и при 20°C при перемешивании по каплям прибавляют 11,4 г (0,08 моль) эфира трехфтористого бора. Перемешивание при этой же температуре продолжают 1,5 ч. Затем

температуру доводят до 40°C , прибавляют 4 мл воды и 24 мл 3 н. раствора NaOH и по каплям - 24 мл 30%-ной перекиси водорода. После обычной обработки выделяют 19,6 (70%) 4-гидроксиметилтетрагидропирана, т. кип. $100-104^{\circ}\text{C}/12\text{мм}$, $n_D^{20} 1,4612$.

Пример 4. В колбу, продуваемую азотом, помещают 49 г (0,05 моль) МТГП и 0,9 г (0,025 моль) боргидрида натрия (меньше 1 моль) и при -20°C (ниже -10°C) при перемешивании по каплям прибавляют 3,9 г (0,024 моль) эфира трехфтористого бора (меньше 1,2 моль). Перемешивание при этой температуре продолжают 1,5 ч (меньше 2 ч). Затем температуру доводят до 25°C (ниже 30°C) прибавляют 1,5 мл воды, 8 мл 3 н. раствора NaOH и по каплям - 8 мл 30%-ной перекиси водорода. После обычной обработки выделяют 8,9 г (85%) 4-гидроксиметилтетрагидропирана, т. кип. $75-77^{\circ}\text{C}/2\text{мм}$, $n_D^{20} 1,4615$.

Как видно из приведенного примера, понижение температуры (ниже -10°C) и уменьшение мольного соотношения МТГП:боргидрид натрия:трехфтористого бора не приводит к существенному изменению выхода целевого продукта.

Пример 5. В колбу, продуваемую азотом, помещают 49 г (0,5 моль) МТГП и 3,9 г (0,105 моль) боргидрида натрия (больше 2 моль) и при 25°C (выше 20°C) при перемешивании по каплям прибавляют 17,1 г (0,12 моль) эфира трехфтористого бора (больше 2,4 моль). Перемешивание при этой же температуре продолжают 4 ч (больше 3 ч). Затем температуру доводят до 50°C (выше 40°C), прибавляют 6 мл воды и 36 мл 3 н. раствора NaOH и по каплям - 36 мл 30%-ной перекиси водорода. После обычной обработки выделяют 14,7 г (35%) 4-гидроксиметилтетрагидропирана, т. кип. $75-78^{\circ}\text{C}/2\text{мм}$, $n_D^{20} 1,4610$.

Примеры осуществления данного способа при различных соотношениях исходных реагентов и различных температурах даны в таблице.

Из приведенных данных видно, что предпочтительно процесс проводить при мольном соотношении МТГП, NaBH_4 и $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 14:1-2:1; 2-2,4 соответственно и при температуре от -10 до $+20^{\circ}\text{C}$.

3

1188171

4

МТГП			NaBH ₄			BF ₃			Тем- пера- тура, °C	Выход	
моль	г	соот- ноше- ние	моль	г	соот- ноше- ние	моль	г	соот- ноше- ние		г	%
Предлагаемый интервал											
0,5	49	14	0,035	1,3	1	0,04	5,7	1,2	-10	11,6	83
0,5	0,5	14	0,053	2	1,5	0,06	8,6	1,7	0	18	92
0,5	0,5	14	0,07	2,6	2	0,08	11,4	2,4	20	19,6	70
Контрольные примеры											
0,5	49	14	0,025	0,9	0,7	0,024	3,9	0,72	-10	8,2	80,5
0,5	49	14	0,025	0,9	0,7	0,024	3,9	0,72	20	7,4	70,5
0,5	49	14	0,105	3,9	3	0,12	17,1	3,6	-10	26,3	62,8
0,5	49	14	0,105	3,9	3	0,12	17,1	3,6	20	16,8	40,2
0,5	49	14	0,053	2	1,5	0,06	8,6	1,7	-20	17,6	90
0,5	49	14	0,053	2	1,5	0,06	8,6	1,7	25	9,8	50

Составитель Т.Кашина

Редактор Л.Веселовская Техред О.Ващишина Корректор О.Луговая

Заказ 6701/23

Тираж 383

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4