

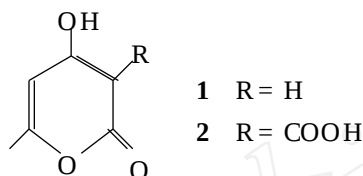
6-甲基-4-羟基-2-吡喃酮及其 3-羧酸衍生物的简便合成方法

张晓梅 花冬梅 王道全 陈万义

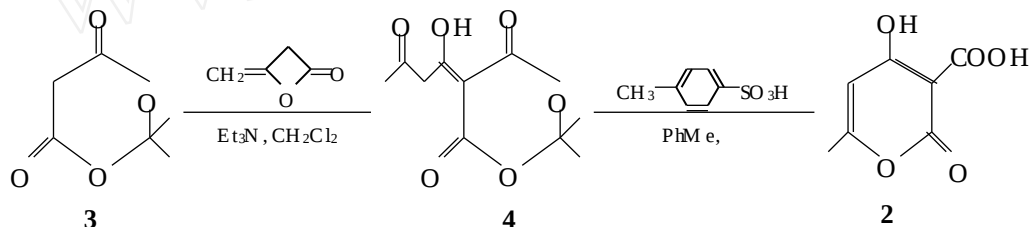
(中国农业大学应用化学系 农业部农药化学及农药使用技术重点实验室 北京 100094)

关键词 6-甲基-4-羟基-2-吡喃酮; 6-甲基-4-羟基-3-羧基-2-吡喃酮; 简便合成方法

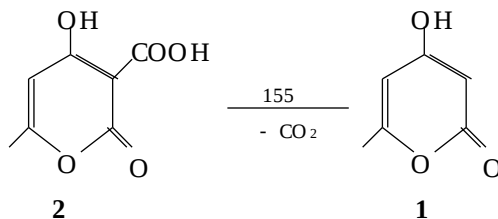
6-甲基-4-羟基-2-吡喃酮 **1** 和它的 3-羧基衍生物 **2** 是合成化学杂交剂 (chemical hybridizing agent) fenridazon-k 的关键中间体, 也是一般有机合成的中间体。



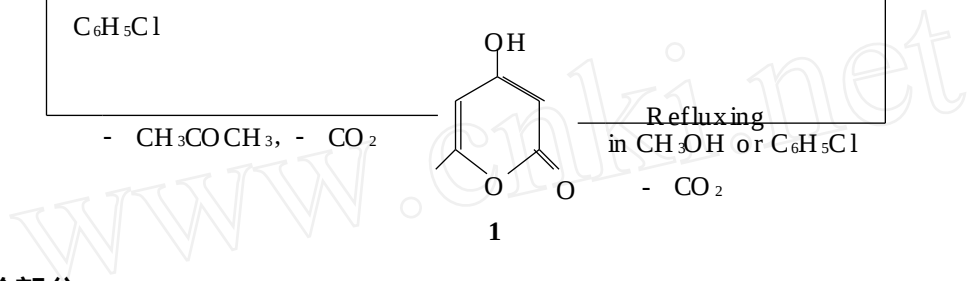
Kang 等^[1]报道了一种大量制取 **2** 的方法: 在三乙胺存在下, 丙二酸亚异丙酯 **3** 与双乙烯酮反应得到化合物 **4**, **4** 在对甲苯磺酸的催化下, 在甲苯中回流, 脱丙酮 环合生成 **2**:



Suzuki^[2]等报道, **2** 在 155 °C 受热则脱羧生成 **1**。



作者等发现: **4** 是不稳定的化合物, 加热至 90 °C 便有气泡逸出, 在 150 °C 下加热或在氯苯中回流均可生成 **1**, 而在氯仿中回流则生成 **2**; **2** 在甲醇或氯苯中回流亦能脱羧生成 **1**。在此基础上, 我们将 **3** 与双乙烯酮在三乙胺存在下的反应, 改在氯仿中进行, 直接得到 **2**, 在苯中重结晶后纯化化合物的收率为 62%; 在二氯甲烷与氯苯混合溶剂中进行, 直接得 **1**, 收率 82%。



在搅拌下冷却至 5℃ 以下,依次加入 10 g (0.1 mol) 三乙胺和 10 g (0.12 mol) 双乙烯酮,加毕缓慢升温至室温,继续搅拌 2h。反应物用冷稀盐酸充分洗涤,经干燥、过滤后,脱去大部分二氯甲烷。将剩余的溶液加热回流 2h,有黄色晶体析出。冷却使其结晶,抽滤并用少量乙醚洗涤结晶。晾干后得产物 10 g,收率 82%, m. p. 186~189 (文献值^[4]188~189)。

¹H NMR (CDCl₃) δ 2.14 (s, 3H, CH₃), 5.18 (d, 1H, CH), 5.92 (m, 1H, CH), 11.54 (s, 1H, OH, 加重水消失)。

2.3.2 由 4 制取 将 2.0 g 4 置于反应瓶中,在约 140~150℃ 的油浴中加热 0.5h,得浅褐色固体 1.1g,经甲醇重结晶后重 0.6g (收率 54%), m. p. 186~189, ¹H NMR 数据同 2.3.1。

将 5.0 g 4 及 10 mL 氯苯加热回流 2h,即有浅黄色结晶析出。冷却后,过滤并用乙醚洗涤晶体,晾干后重 2.6g, m. p. 186~189, 收率 94%, ¹H NMR 数据同 2.3.1。

2.3.3 由 2 制取 将 1.0 g 2 及 6 mL 氯苯置于锥形瓶中,加热则 2 逐渐溶解。在回流的过程中,逐渐有固体析出。反应毕,冷却,滤出固体,经乙醚洗涤,晾干,得柱状晶体, m. p. 185~186, 重 0.6g, 收率 81%。¹H NMR 数据同 2.3.1。

参 考 文 献

- 1 Kang J., Kim Y. H., Park M. *et al*, *Synthetic communication*, 1984, 14(3): 265
- 2 Suzuki E., Sekizaki E., Inoue S., *Synthesis*, 1975, 10: 656
- 3 Davidson D., Bernhard S. A., *J. Am. Chem. Soc*, 1948, 70: 3426
- 4 Collie J. N., *J. Chem. Soc*, 1891, 59: 607

SM PL E AND CONVENIENT SYNTHES ES OF 4-HYDROXY-6-METHYL-2-PYRONE AND ITS 3-CARBOXY DERIVATIVE

Zhang Xiaomei Hua Dongmei Wang Daoquan Chen W anyi

(Department of Applied Chemistry, Key Laboratory of pesticide chemistry
and Application Technology, China Agricultural University, Beijing 100094)

Abstract In this paper, it was found that isopropylidene (1-hydroxy-3-oxo-butylidene) malonate 4 was a heat unstable compound and the one step convenient methods for preparation of 4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone 1 and 3-carboxy-4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone 2 in good yields were reported. Isopropylidene malonate 3, diketene and triethylamine reacted in chloroform to give 2, and in the mixture of dichloromethane and chlorobenzene to offer 1.

Key words 4-Hydroxy-6-methyl-2-pyrone; 3-Carboxy-4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone; Synthesis