ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXV, № 2, 1972

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.474.3

ГЛИЦИДНЫЕ ЭФИРЫ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЕТЕРОАТОМАМИ O, S, N

С. А. ВАРТАНЯН, Р. А. КУРОЯН и С. А. МИНАСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР
им. А. Л. Мнджояна (Ереван)

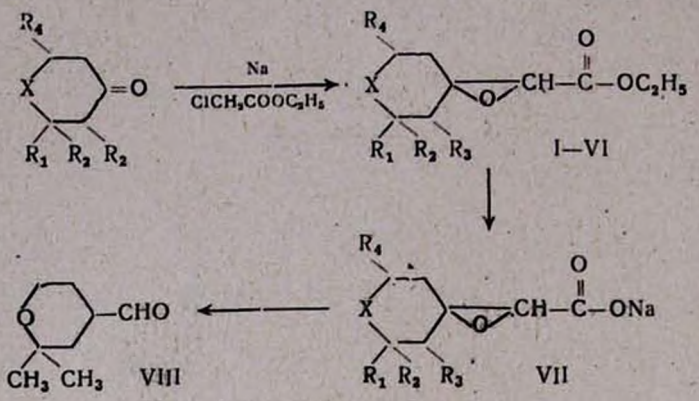
Поступило 30 VI 1971

С целью изыскания новых физиологически активных препаратов реакция Дарзана применена к шестичленным гетероциклическим кетонам с гетероатомами O, S, N.

Интерес к глицидным эфирам связан с возможностью превращения их в альдегиды и кетоны, содержащие на один атом углерода больше, чем исходные карбонильные соединения. Кроме того, используя окисное кольцо и сложноэфирную группировку, можно синтезировать многофункциональные производные указанных гетероциклических соединений.

Указанные глицидные эфиры получались прикапыванием к натриевой суспензии в толуоле толуольного раствора соответствующих количеств хлоруксусного эфира и циклического кетона, при этом температура поддерживалась в пределах 20—25°.

Структура полученных соединений доказана на примере глицидного эфира 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она. При гидролизе сложноэфирной группы до натриевой соли глицидной кислоты и обработке водным раствором соляной кислоты образуется соответствующий альдегид, константы которого совпадают с константами альдегида, полученного нами другим методом [6].



1. X=O; $R_1=R_2=CH_3$; $R_3=R_4=H$
2. X=O; $R_1=CH_3$; $R_2=C_2H_5$; $R_3=R_4=H$
3. X=N—CH_3; $R_1=R_2=H$; $R_3=R_4=CH_3$
4. X=N—CH_3; $R_1=CH_3$; $R_2=H$; $R_3=R_4=CH_3$
5. X=S; $R_1=R_2=CH_3$; $R_3=R_4=H$
6. X=S; $R_1=R_2=H$; $R_3=C_4=CH_3$

Исходные гетероциклические кетоны получены известными способами.

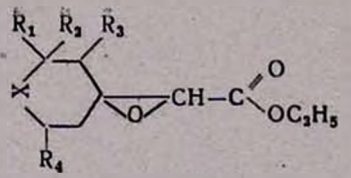
Экспериментальная часть

К суспензии 2,6 *г* (0,113 *г-ат*) мелкораздробленного натрия в 40 *мл* толуола прикапывают в течение часа смесь 12,25 *г* (0,1 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты, 12,8 *г* (0,1 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она и 10 *мл* толуола. Реакцию начинают при 22—23° и, охлаждая льдом, поддерживают температуру реакционной смеси около 25° до окончания прикапывания. Содержимое колбы нагревают на водяной бане 4 часа, охлаждают льдом, медленно добавляют 20 *мл* воды, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом магния. После удаления эфира и толуола перегоняют в вакууме (70%).

Константы полученных глицидных эфиров приведены в таблице.

2,2-Диметил-4-формилтетрагидропирон (VIII). К спиртовому раствору этилата натрия, приготовленному из 4,8 *г* (0,21 *г-ат*) натрия и 90 *мл* абсолютного этилового спирта, медленно, при взбалтывании прибавляют 42,8 *г* (0,2 моля) глицидного эфира 2,2-диметилтетрогидропиран-4-она. Колбу охлаждают до 15° и прибавляют к реакционной смеси 4 *мл* воды. Смесь оставляют на ночь, после чего образовавшуюся соль отфильтровывают и промывают эфиром. Вес сухой соли составляет 30 *г* (72%). К 8 *г* полученной соли добавляют 30 *мл* бензола, 1 *г* пирогаллола, 4 *г* 36%-ной соляной кислоты, 70 *мл* воды и нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем смесь экстрагируют бензолом, промывают водой и сушат сульфатом магния. После

Таблица



X	R_1	R_2	R_3	R_4	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %: C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено	N найдено	N вычислено	S найдено	S вычислено
O	CH_3	CH_3	H	H	70,0	101—2/2	$C_{11}H_{18}O_4$	1,4590	1,0875	62,04	61,66	8,15	8,46	—	—	—	—
O	CH_3	C_2H_5	H	H	50,2	122—3/3	$C_{12}H_{20}O_4$	1,4620	1,0682	63,16	63,13	9,20	8,83	—	—	—	—
CH_3—N*	H	H	CH_3	CH_3	61,6	125—6/4	$C_{13}H_{21}NO_3$	1,4680	1,0279	63,91	63,40	8,94	9,31	6,05	6,16	—	—
CH_3—N**	CH_3	H	CH_3	CH_3	45,8	135—7/4	$C_{13}H_{23}NO_3$	1,4715	1,0186	64,75	64,70	10,03	9,60	5,91	5,80	—	—
	CH_3	CH_3	H	H	56,5	138—140/5	$C_{11}H_{18}SO_3$	1,4940	1,1250	57,22	57,36	7,80	7,87	—	—	14,12	13,92
	H	H	CH_3	CH_3	56,5	121—2/2	$C_{11}H_{18}SO_3$	1,4940	1,1246	57,28	57,36	7,87	7,87	—	—	14,20	13,92

* Гидрохлорид, т. пл. 64--66°. Найдено %: C 54,53; H 8,56; N 5,70; Cl 13,79. $C_{12}H_{22}NClO_3$. Вычислено %: C 54,64; H 8,41; N 5,31; Cl 13,44.
Йодметилат, т. пл. 169--170°. Найдено %: C 41,81; H 6,96; N 4,09. $C_{13}H_{24}NJO_3$. Вычислено %: C 42,28; H 6,55; N 3,79.

** Пикрат, т. пл. 172—174°. Найдено %: C 48,24; H 5,90; N 12,12. $C_{19}H_{26}N_4O_{10}$. Вычислено %: C 48,51; H 5,57; N 11,91.
Йодметилат, т. пл. 177—179°. Найдено %: C 44,06; H 7,16; N 4,07. $C_{14}H_{26}NJO_3$. Вычислено %: C 43,87; H 6,84; N 3,65.

удаления бензола перегоняют в вакууме. Выход составляет 1,7 *г* (31,1%), т. кип. 61—62°/6 *мм*; n_D^{20} 1,4530, что соответствует литературным данным [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. Н. Назаров, И. В. Торгов,* Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
2. *Н. Н. Назаров, А. Н. Елизарова,* Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 647.
3. *Н. Н. Назаров, В. А. Руденко,* Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 610.
4. *Н. Н. Назаров, А. И. Кузнецова,* Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 118.
5. *Н. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвич,* ЖОХ, 19, 2148 (1949).
6. *С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян,* Арм. хим. ж., 24, 182 (1971).