

УДК 542.91+547.811+547.821

**СИНТЕЗ 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНИЛТЕТРАГИДРОПИРАНО-
(4,3-b) ПИРИДИНА и 5,8-ДИМЕТИЛ-2-
ФЕНИЛТЕТРАГИДРОТИОПИРАНО-(4,3-b)ПИРИДИНА****М. Р. БАРХУДАРЯН, Д. О. САПОНДЖЯН и С. А. ВАРТАНЯН**Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 3 IV 1972

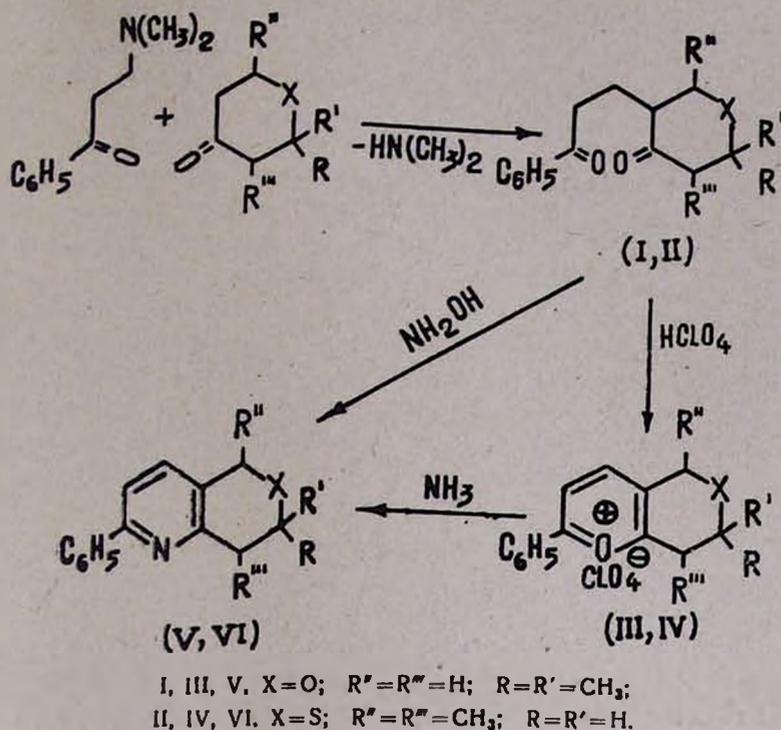
По методу Робинсона синтезированы 1,5-дикетоны (I, II), которые действием гидроксиламина превращены в конденсированные производные пиридина (V, VI).
Библ. ссылок 6.

В течение последних лет опубликованы многочисленные работы по синтезу и превращениям 1,5-дикетонов, т. к. они являются хорошими исходными веществами для получения шестичленных гетероциклических соединений, содержащих азот, кислород и серу [1,2].

С целью получения конденсированных пиридинов с тетрагидропирановым и тетрагидротиопирановым кольцами и изучения их биологической активности β -диметиламинопропиофенон конденсирован по методу Робинсона [3] с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном и 2,5-диметилтетрагидротиопиран-4-оном. Получены 2,2-диметил-5- β -бензоилэтилтетрагидропиран-4-он (I) и 2,5-диметил-3- β -бензоилэтилтетрагидротиопиран-4-он (II). Последние, взаимодействуя в этиловом спирте с гидрохлоридом гидроксиламина, образуют соответственно 7,7-диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-b)пиридин (V) и 5,8-диметил-2-фенилтетрагидротиопирано-(4,3-b)пиридин (VI).

С целью идентификации полученных соединений V, VI нами был проведен их встречный синтез взаимодействием соответствующих пирилиевых солей III, IV с аммиаком, показавший идентичность веществ, полученных обоими способами. Необходимые пирилиевые соли были получены взаимодействием I и II в трет-бутиловом спирте с 70% хлорной кислотой.

Строение полученных веществ подтверждено данными ИК спектров и элементным анализом.



Экспериментальная часть

2,2-Диметил-5-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-он (I). Смесь 17,7 г (0,1 моля) β-диметиламинопропиофенона [4], 25,6 г (0,2 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она [5] и небольшого количества пирогаллола нагревалась с обратным холодильником при 190—195° в течение 3 час. После удаления из реакционной смеси в слабом вакууме избытка 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она остаток разгонялся при 2 мм. Получено 28 г бесцветного вязкого продукта с т. кип. 160—165°, кристаллизующегося при добавлении петролейного эфира. Выход чистого продукта 25,0 г (95,0%), т. пл. 62—63°. Найдено %: С 76,65; Н 7,89. С₆Н₁₉О₃. Вычислено %: С 76,77; Н 8,05. ИК спектр (см⁻¹): 1089 с. (С—О—С); 740 ср., 810 сл., 1590 ср., 3025 сл. (бенз. кольцо); 1760 с. (арилкетон); 1705 с. (С=О).

2,5-Диметил-3-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-он (II). Смесь 3,55 г (25 ммоль) 2,5-диметилтетрагидропиран-4-она [6], 4,42 г (25 ммоль) β-диметиламинопропиофенона и незначительного количества пирогаллола нагревалась с обратным холодильником при 200—205° в течение 3 час. После охлаждения до комнатной температуры растворялась в 50 мл абс. эфира и при постепенном перемешивании выливалась в 500 мл петр. эфира. Раствор декантировался со смолы и оставлялся на 3—4 дня при комнатной температуре. На следующий день выпавшие кри-

сталлы отфильтровывались. Выделено 4,7 г (68%) продукта в виде игольчатых кристаллов. Найдено %: С 70,03; Н 7,64; S 11,64. $C_{16}H_{19}O_2S$. Вычислено %: С 69,54; Н 7,44; S 11,42. ИК спектр (cm^{-1}): 695 ср. (С—S—С); 747 ср., 810 сл., 1600 сл., 3035 сл. (бенз. кольцо) 1760 с. (арилкетон); 1710 с. (С=О).

Перхлорат 7,7-диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-в)пирилия (III). К раствору 2,6 г (10 ммоль) 2,2-диметил-5-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-она (I) в 100 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении льдом по каплям прибавлялась заранее приготовленная смесь 5 мл уксусного ангидрида и 1 мл 70% хлорной кислоты. При стоянии выпадали красно-коричневые кристаллы, которые отфильтровывались и сушились. Получено 2 г (58,0%) пирилиевого соли III, разлагающейся при плавлении, начиная с 130°. Найдено %: С 56,57; Н 5,76; Cl 10,33. $C_{16}H_{19}O_6Cl$. Вычислено %: С 56,00; Н 5,03; Cl 10,41. ИК спектр (cm^{-1}): 1090 с., (С—О—С), 1610 шир. (пирилиевый катион); 1100 шир., 625 с. (ClO_4^-); 740 ср., 810 сл., 3020 (бенз. кольцо).

Перхлорат 5,8-диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-в)пирилия (IV). Аналогично из 2,96 г (10 ммоль) 2,5-диметил-3-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-она (II) в 100 мл абс. эфира, смеси 5 мл уксусного ангидрида и 1 мл 70% хлорной кислоты получено 2,4 г (67,0%) пирилиевого соли IV, разлагающейся при плавлении, начиная с 138—140°. Найдено %: С 53,50; Н 5,41; S 8,93; Cl 9,44. $C_{16}H_{19}O_5SCl$. Вычислено %: 53,86; Н 4,80; S 8,99; Cl 9,94. ИК спектр (cm^{-1}): 595 ср. (С—S—С); 625 с., 1100 шир. (ClO_4^-), 740 ср., 810 сл., 3035 сл. (бенз. кольцо); 1615 шир. (пирилиевый катион).

7,7-Диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-в)пиридин (V). а) Суспензия 1,7 г (5 ммоль) перхлората 7,7-диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-в)пирилия (III) в 20 мл абс. трет-бутилового спирта нагревалась до кипения при пропускании тока сухого аммиака. Соль пирилия переходила в раствор. Через 30 мин. выпавшая NH_4ClO_4 отфильтровывалась, к фильтрату добавлялось небольшое количество воды до появления мутн. Выпадающие через некоторое время белые блестящие кристаллы отфильтровывались и сушились. Получено 0,71 г (55,3%) продукта V.

б) Смесь 50 мл этилового спирта, 2,5 г (10 ммоль) 2,2-диметил-5-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-она (I) и 1,46 г (21 ммоль) солянокислого гидроксиламина при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение часа. После удаления 2/3 части этилового спирта реакционная смесь выливалась в 5-кратный объем ледяной воды и подщелачивалась. Через несколько дней появились белые блестящие кристаллы. После отфильтрования и высушивания получено 2,15 г (90,0%) V, т. пл. 97—97,5°. Найдено %: С 80,63; Н 7,72; N 6,05. $C_{16}H_{17}ON$. Вычислено %: С 80,30; Н 7,16; N 5,85. ИК спектр (cm^{-1}): 1090 (С—О—С), 740 ср., 810 сл., 1590 ср. и 3025 сл. (бенз. кольцо), 1035 ср. 1205 ср., 1430 ср., 1500 сл., 1570 сл., (пиридин. кольцо). Совершенно отсутствуют характерные частоты С=О, С=О (сопряж.) и ОН-группы.

Т. пл. пикрата 186—187° (из спирта). Т. пл. веществ, полученных обоими способами, и их пикратов депрессии не дает.

5,8-Диметил-2-фенилтетрагидротипирано(4,3-б)пиридин (VI). а) Аналогично из 1,78 г (ммоля) перхлората 5,8-диметилтетрагидротипирано(4,3-б)пиридия (IV) в 20 мл абс. трет-бутилового спирта получено 0,64 г (49,8%) пиридина VI.

б) Из 2,96 г (10 ммоля) 2,5-диметил-3-β-бензоилэтилтетрагидротипиран-4-она и 1,46 г (21 ммоля) солянокислого гидроксиламина в 50 мл этилового спирта получено 1,82 г (71,4%) пиридина VI, т. пл. 56—58°. Найдено %: С 75,72; Н 6,87; N 5,34; S 13,55. C₁₆H₁₇NS. Вычислено %: С 75,25; Н 6,71; N 5,49; S 12,56. ИК спектр (см⁻¹): 700 ср., 740 ср., 810 сл., 1600 ср и 3035 сл. (бенз. кольцо) 1038 ср., 1205 ср., 1430 ср., 1500 ср. (пиридин. кольцо). Совершенно отсутствуют характерные частоты С=О, С=О (сопряж.) и ОН-группы. Т. пл. пикрата 183—185° (из спирта). Т. пл. веществ, полученных обоими способами, и их пикратов депрессии не дает.

7,7-Դիմեթիլ-2-ՖենիլՏետրահիդրոպիրան(4,3-բ)Պիրիդինի
 ԵՎ 5,8-Դիմեթիլ-2-ՖենիլՏետրահիդրոպիրան(4,3-բ)Պիրիդինի
 Սինթեզ

Մ. Ռ. ԲԱՐԿՈՒԴԱՐՅԱՆ, Դ. Օ. ՍԱՊՈՆՉՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

β-Դիմեթիլամինոպրոպիոֆենոնը Ռոբինսոնի եղանակով կոնդենսված է 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ի և 2,5-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ի հետ. ստացված են համապատասխան 1,5-դիկետոններ (I, II), որոնք հիդրոքսիլամինի հետ առաջացնում են կոնդենսված պիրիդինի ածանցյալներ (V, VI), որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպական սինթեզով և ԻԿ սպեկտրների տվյալներով:

SYNTHESIS OF 7,7-DIMETHYL-2-PHENYLTETRAHYDROPYRANO-(4,3-b) PHYRIDINE AND 5,8-DIMETHYL-2-PHENYLTETRAHYDROTIOPYRANO(4,3-b)PYRIDINE

M. R. BARKHOUDARIAN, D. O. SAPONJIAN and S. H. VARTANIAN

β-Dimethylaminopropiophenone has been condensed with 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-one by Robinsons and the corresponding 1,5-diketones (I) and (II) are obtained, which produce condensed pyridine derivatives (V) and (VI) with hydroxylamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Высоцкий, М. Н. Тиличенко, ДАН СССР, ОХН, 119, 1162 (1958); ХГС, 1971, 299 и 376; В. А. Каминский, С. Н. Тиличенко, ЖОрХ, 5, 186 (1969); ХГС, 1971, 1149.

2. В. Н. Хорченко, В. И. Клейманова, А. Р. Якорева, ХГС, 1970, 900.
3. Э. Д. Бергман, Д. Гинзбург, Р. Паппо, «Органические реакции», сб. 10, Изд. ИЛ, М., 1963, стр. 221.
4. Вейганд-Хильгетаг, «Методы эксперимента в органической химии», Изд. «Химия», М., 1968, стр. 785.
5. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 211.
6. И. Н. Назаров, А. Н. Кузнецова, И. А. Гулович, ЖОХ, 19, 2148 (1949).