

УДК 547.824.07+547.81.07+547.818.107

СИНТЕЗ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
 4-АЛЬДЕГИДОВ С ГЕТЕРОАТОМАМИ O, S, N

Р. А. КУРОЯН, А. Г. ПАНОСЯН, Н. А. КУРОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

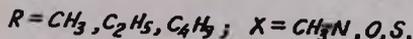
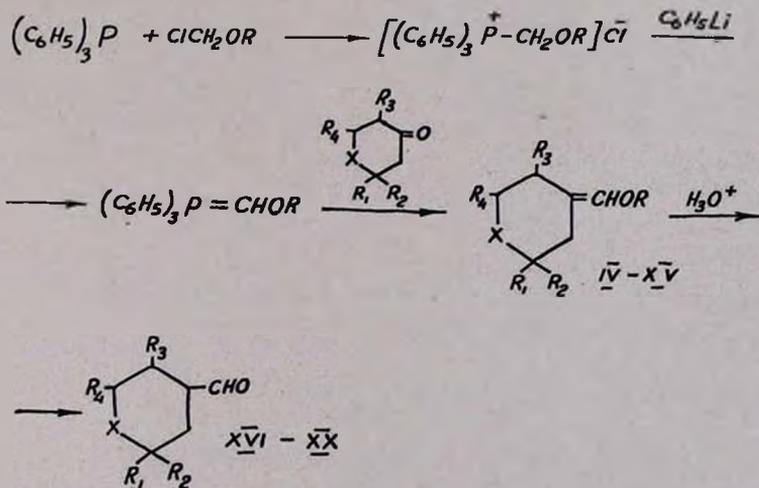
Поступило 19 V 1972

С помощью реакции Виттига синтезирована ряд виниловых эфиров и альдегидов с гетероциклическими заместителями.

Табл. 2, библи. ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что шестичленные гетероциклические кетоны вступают во взаимодействие с этилиденфосфораном с образованием соответствующих гетероциклов с экзоэтиленовой связью с высокими выходами.

Целью настоящей работы явилось перемещение карбонильной функции в указанных кетонах в боковую цепь с помощью алкоксиметиленфосфоранов по схеме.



Наблюдается некоторое увеличение выходов непредельных эфиров с утяжелением алкоксильного радикала, которое, по-видимому, объясняется стабилизацией зарождающейся двойной связи в переходном со-

стоянии [2]. Непредельные эфиры IV—XV гидролизованы 0,3—0,5 *n* раствором серной кислоты в альдегиды. Индивидуальность полученных альдегидов определена методом ГЖХ. В ИК спектрах обнаружены частоты поглощения карбонильной группы (1720) и альдегидной С-H (2710—2720  $\text{см}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

Четвертичные фосфониевые соли получены по [3], для этоксимети-л-трифенилфосфонийхлорида выход 82%, т. пл. 190—193°. Найдено %: С 70,70; Н 6,60; Р 8,61; Cl 9,39.  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClPO}$ . Вычислено %: С 70,60; Н 6,30 Р 8,87; Cl 9,70.

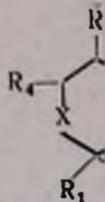
*Конденсация алкоксиметилтрифенилфосфорана с кетонами.* К 0,05 моля тщательно высушенного и измельченного алкоксиметилтрифенилфосфонийхлорида в 100 мл абс. эфира при перемешивании в токе азота прикапаю 0,05 моля свежеприготовленного эфирного раствора фениллития [4]. Температура реакционной смеси—30+10°. Через 20--25 мин. к темно-красному раствору илита добавлялось 0,05 моля соответствующего кетона, растворенного в 20 мл эфира, а температура доводилась до—30°. После 18 час. перемешивания эфирный раствор отделялся от осадка, дважды промывался водой, сушился над сульфатом магния, перегонялся в вакууме. Выходы и константы полученных непредельных эфиров приведены в табл. 1.

*Гидролиз непредельных эфиров.* 0,015 моля непредельного эфира гидролизовалось 40—50 мл 0,3—0,5 *n* серной кислоты при перемешивании в течение 10—12 час., для метокси- и этоксипроизводных температура реакции 20—25°, для бутоксипроизводного 30—35°. Раствор нейтрализовался поташом при охлаждении льдом и экстрагировался эфиром. После высушивания над сульфатом магния эфир удалялся, остаток перегонялся в вакууме. Выходы и константы полученных альдегидов приведены в табл. 2.

### Օ. Տ. Ն ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՅԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ԱԼԴԵԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ն. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

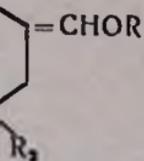
Ալկօքսիմեթիլենֆոսֆորանների միջոցով իրականացվել է կարբոնիլային իումերը Օ, Տ և Ն պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ կողմնաշին շղթա տեղափոխելը:



X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	T. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
CH <sub>3</sub> N	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	52,2	96--98/4	1,4755
CH <sub>3</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	20,1	87--70/3	1,4830
CH <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	18,2	85--88/15	1,4710
CH <sub>3</sub> N	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	44,3	103--105/3	1,4790
CH <sub>3</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	33,5	53--56/1,5	1,4910
CH <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	13,1	60--63/3	1,4820
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	33,7	69--71/1,5	1,4600
O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	50,2	110--112/10	1,4690
O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	37,6	65--66/3	1,4615
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	15,0	85--87/14	1,4620
S	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	50,7	103--106/4	1,5008
S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	20,2	80--82/3	1,5040

\* Анализ серы.

Таблица 1

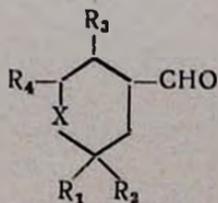


$d_4^{20}$	А п а л л з, %						Пикрат. т. пл., °C
	С		Н		N		
	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено	
0,8942	74,11	73,79	12,19	11,90	6,97	6,62	175—177
0,9389	72,30	72,08	11,61	11,54	7,13	7,63	143—145
	71,44	71,00	11,40	11,24	8,01	8,29	154—155
0,8972	74,80	74,66	12,30	12,00	6,30	6,22	135—136
0,9355	73,33	73,09	11,68	11,67	6,96	7,10	149—150
	71,48	72,02	11,60	11,47	7,61	7,65	154—155
0,9292	73,74	73,72	12,91	13,11	5,80	6,14	98—99
0,9329	72,35	72,72	10,71	11,11			
0,9680	70,24	70,55	10,70	10,54			
	69,41	69,23	10,18	10,25			
0,9797	67,74	67,28	10,11	10,28	14,66*	14,65	
1,0011	65,19	64,51	9,85	9,67	17,28*	17,20	

X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм
CH <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	70—80	70/6
CH <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	65,0	87—88/6
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	70,0	61—62/4
O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	75—80	62/8
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	90,0	89/7

\* Анализ серы.

Таблица 2



$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	А н а л и з, %						ДНФГ, т. пл., °С
		С		Н		N		
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
1,4630	0,9219	68,17	68,05	11,70	11,11	9,79	9,72	212—213
1,4662	0,9241	71,09	71,06	11,33	11,30	8,28	8,25	144—145
1,4546	0,9160	73,65	73,45	11,40	11,67	7,53	7,10	123—124
1,4530	0,9912	67,33	67,57	9,72	9,92	—	—	136
1,5015	1,0374	61,80	61,75	8,72	8,93	20,32*	20,25	167—168

SYNTHESIS OF SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC  
ALDEHYDES CONTAINING O, S and NR. H. KOUROYAN, A. G. PANOSSIAN, N. H. KOUROYAN  
and S. H. VARTANIAN

By the action of alkoxyalkylidenephosphoranes on six-membered heterocyclic ketones containing O, S and N unsaturated ethers are obtained which on hydrolysis yield the corresponding aldehydes. The yield of the unsaturated ethers increases with subsequent change of the alkoxy radical in the yield molecule from methoxy up to butoxy. An explanation of this phenomenon is given. The purity of the aldehydes obtained is confirmed by chromatographic analysis.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян Р. А. Куроян, Арм. хим. ж., 24, 179 (1971).
2. А. В. Джонсон, Химия илидов, Изд. «Мир», М., 1969, стр. 180.
3. Орг. реакции, сб. 14, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 408.
4. Вейганд-Хилгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 638.