

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-  
 -ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАНА

А. С. НОРАВЯН, Э. С. САРКИСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 2 II 1972

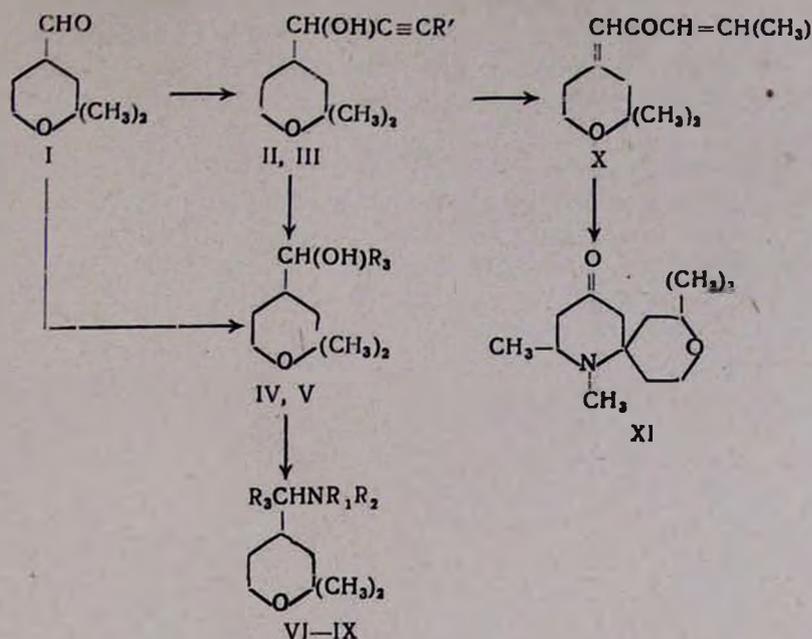
Синтезированы некоторые 4-замещенные аминопроводные 2,2-диметил-4-формил-тетрагидропирана с целью исследования фармакологических свойств.

Табл. 1, библи. ссылки 7.

Данных о биологической активности 4-замещенных аминосоединений тетрагидропиранового ряда в литературе очень мало. С целью исследования биологических свойств таких аминов нами изучены некоторые пути синтеза 4-замещенных 2,2-диметилтетрагидропирановых соединений, содержащих аминогруппы. Исходным веществом для их синтеза служил 2,2-диметил-4-формилтетрагидропиран (I), легко получаемый из технически доступного диметилвинилэтилкарбинола [1].

Показано, что при взаимодействии 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана с ацетиленом и винилацетиленом образуются соответствующие непредельные спирты II, III, а при их гидрировании—предельные спирты IV, V. Эти спирты получают также встречным синтезом из самого альдегида с бромистым этилом и бутилом в присутствии лития. В ИК спектрах ацетиленовых II и винилацетиленовых спиртов III присутствуют полосы поглощения в области 1620 (C=C), 2120 (C≡CH), 2210 (C≡C), 3100 (=CH<sub>2</sub>), 3300 (≡CH) и 3400—3500 см<sup>-1</sup> (OH). Спирты IV, V при нагревании реагируют с аминами, образуя соответствующие аминопроводные VI—IX.

Гидратация винилацетиленового карбинола III приводит к дивинилкетону X, при взаимодействии которого с метиламином получается 1,2-диметил-6-спиро-(2,2-диметилтетрагидропиранил-пиперидон-4) (XI). В ИК спектре дивинилкетона имеются полосы поглощения 1670 (C=O) и 1600 (C—C) см<sup>-1</sup>.

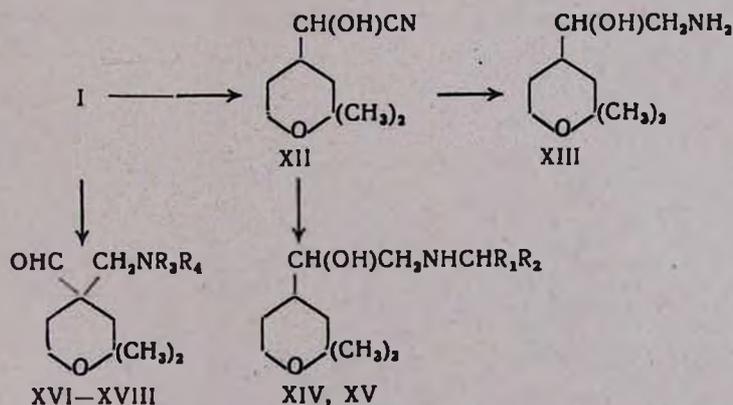


II R' = H; III R' = CH=CH<sub>2</sub>; IV R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; V R<sub>3</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;

VI R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; VII R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

VIII R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IX R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Взаимодействием альдегида I с цианистым водородом получается оксинитрил XII, гидрированием которого образуется амин XIII. При взаимодействии оксинитрила с кетонами и с водородом в присутствии никеля Ренея под давлением и при нагревании получают соответствующие вторичные аминоспирты XIV, XV, в ИК спектрах которых присутствуют полосы поглощения в области 3310 (NH) и 3350—3600 (OH) см<sup>-1</sup>.

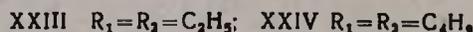
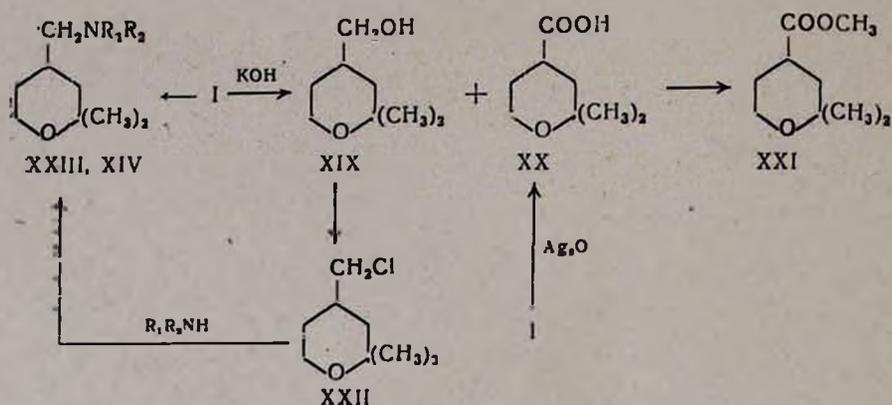


XIV. R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; XV. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; XVI. R<sub>3</sub> = H, R<sub>4</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;

XVII. R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; XVIII. R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Альдегид I реагирует с формальдегидом и аминами по реакции Манниха с получением аминокальдегидов XVI—XVIII, в ИК спектрах которых присутствуют полосы поглощения в области 1730 (C=O) и 2720 (CHO)  $\text{см}^{-1}$ .

По реакции Канницаро альдегид в присутствии едкого кали образует соответствующие спирт XIX и кислоту XX, получающиеся также восстановлением и окислением альдегида I. Взаимодействием кислоты с диазометаном получен ее метиловый эфир, а спирта XIX с хлористым тионом — хлорид XXII, который при нагревании с аминами образует амины XXIII—XXIV, получающиеся также из альдегида с муравьиной кислотой и аминами по реакции Лейкарта-Валлаха.



### Экспериментальная часть

**2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилэтилкарбинол (II).** Через реактив Гриньяра, полученный из 2,4 г (0,1 г-ат) металлического магния и 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила в абс. эфире, при  $-10$ — $-2^\circ$  в течение 6 час. пропускают ацетилен; на следующий день при той же температуре в течение 2 час. добавляют 7,1 г (0,05 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана и оставляют на ночь, затем нагревают еще 2 часа и по охлаждению по каплям добавляют 8% HCl до кислой реакции. Реакционную смесь экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира продукт реакции перегоняют в вакууме и получают 4,5 г (50,4%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилэтилкарбинола II с т. кип.  $98$ — $100^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,4680;  $d_4^{20}$  1,0007;  $MR_D$  найдено 46,06, вычислено 47,34. Найдено %: С 70,98; Н 10,07.  $C_{10}H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 71,39; Н 9,51.

**2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилвинилкарбинол (III).** Через реактив Гриньяра, полученный из 1,8 г (0,075 г-ат) металлического магния и 8 г (0,075 моля) бромистого этила, при  $-2^\circ$  в течение 3 час. пропускают 50 мл винилацетилена и оставляют на ночь. При комнатной тем-

пературе в течение 2 час. добавляют 5 г (0,035 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана; далее обрабатывают аналогично вышеописанному, получают 3,7 г (54,4%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилвинилэтилкарбинола III с т. кип. 124—128°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4990;  $d_4^{20}$  0,9743;  $MR_D$  найдено 57,83, вычислено 56,18. Найдено %: С 74,56; Н 10,08.  $C_{12}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,66.

*2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилэтилкарбинол (IV)*. а) 2 г (0,01 моля) карбинола II в растворе 10 мл сухого спирта гидрируют в присутствии платинового катализатора Адамса. Получают 1,4 г (70,0%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилэтилкарбинола IV с т. кип. 95—98°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4630;  $d_4^{20}$  0,9950;  $MR_D$  найдено 47,84, вычислено 49,34. Найдено %: С 69,81; Н 11,53.  $C_{10}H_{20}O_2$ . Вычислено %: С 70,00; Н 11,62.

б) Из 1 г (0,14 г-ат) металлического лития, 7,6 г (0,07 моля) бромистого этила и 5 г (0,035 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана получают 2,9 г (58,0%) карбинола IV с т. кип. 95—98°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4630.

*2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилбутилкарбинол (V)*. а) Аналогично из 1,7 г (0,24 г-ат) металлического лития, 19,4 г (0,12 моля) бромистого бутила и 10 г (0,07 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана получают 5,3 г (53,0%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилбутилкарбинола V с т. кип. 110—112°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4670;  $d_4^{20}$  0,9812;  $MR_D$  найдено 57,85, вычислено 58,57. Найдено %: С 71,92; Н 12,11.  $C_{12}H_{24}O_2$ . Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

б) 2 г (0,01 моля) карбинола III гидрируют с помощью катализатора Адамса. Получают 1,5 г (75,0%) карбинола V с т. кип. 110—112°/9 мм;  $n_D^{20}$  1,4670.

*2,2-Диалкил-4-(1-диалкиламинопропил-1)тетрагидропиран (VI—IX)*. Смесь 0,017 моля 2,2-диметил-4-алкилтетрагидропиран-4-ола IV, V, 0,017 моля амина и 25 мл спирта нагревают в запаянной ампуле при 90—98° в течение 12 час. После отгонки спирта в смесь добавляют соляную кислоту до кислой реакции. Соль органического основания нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира получают соответствующие амины VI—IX, константы которых приведены в таблице.

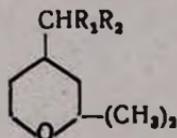
*2,2-Диметилтетрагидропиранилиден-4-пропенилкетон (X)*. Из 17 г (0,09 моля) карбинола III в присутствии 3,7 г сернокислой ртути в 75 мл метанола, 10 мл воды и 3 капель серной кислоты известным способом [1] получают 8,5 г (50,0%) соответствующего кетона с т. кип. 96—97°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4780;  $d_4^{20}$  0,9852;  $MR_D$  найдено 54,15, вычислено 56,03. Найдено %: С 74,37; Н 9,27.  $C_{12}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,67. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 84—85°. Найдено %: N 15,40.  $C_{18}H_{24}N_4O_6$ . Вычислено %: N 14,97.

*1,2-Диметил-6-спиро(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)пиперидон (XI)*. Из смеси 6,5 г (0,033 моля) дивинилкетона X и 30,5 г 25% метил-амина известным способом получают 3,4 г (45,3%) соответствующего пи-

Вещество	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
VI	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40,0	90—93/2	1,4585
VII	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	43,6	108—110/1	1,4590
VIII	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	38,0	110—113/4	1,4570
IX	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	36,0	109—111/1	1,4545
XIV	CH <sub>2</sub> NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	47,4	84—86/4	1,4620
XV	CH <sub>2</sub> NHCHCH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	44,5	85—87/2	1,4610
XXIII	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	43,0	78—81/3	1,4420
XXIV	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	H	36,5	104—107/2	1,4500

† Кристаллические производные крайне гигроскопичны.

Таблица



d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	А н а л и з, %						О к с а л а т		
		С		Н		N		Т. пл., °С	N, %	
		найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено		найде-но	вычис-лено
0,8759	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO	71,97	72,36	12,26	12,56	6,84	7,03	64–65,5	4,52	4,84
0,8732	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO	74,25	74,00	12,56	12,33	6,66	6,16	69–71	4,36	4,41
0,8807	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO	73,68	74,00	12,46	12,33	5,93	6,16	86–86,5	4,23	4,41
0,8701	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO	75,90	75,30	12,67	12,94	6,36	5,49	122	3,83	4,05
0,9899	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	65,67	66,24	11,24	11,44	7,33	6,96	*	—	—
0,9973	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	64,67	65,11	10,71	11,11	5,94	6,51	275 обуг. цитрат	2,97	3,46
0,9500	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO	72,25	72,36	12,38	12,56	7,19	7,03	*	—	—
0,9286	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO	75,89	75,30	12,68	12,94	5,16	5,49	138	4,44	4,05

перидона XI с т. кип. 95—98°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4600;  $d_4^{20}$  1,0020;  $MR_D$  найдено 61,42, вычислено 62,32. Найдено %: С 70,28; Н 9,92; N 6,14.  $C_{13}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 70,00; Н 10,02; N 6,22. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 97—98°. Найдено %: N 16,88.  $C_{19}H_{29}N_5O_6$ . Вычислено %: N 17,28. Пикрат т. пл. 110—111°. Найдено %: N 12,39.  $C_{19}H_{26}N_4O_9$ . Вычислено %: N 12,33.

**2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилцианкарбинол (XII).** а) Из 6 г (0,046 моля) альдегида I, 4 г (0,046 моля) цианистого калия, 25 мл воды и 15 г 30% серной кислоты известным способом [2] получают 4,6 г (64,8%) оксинитрила XII с т. кип. 100—104°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4680; найдено %: С 64,41; Н 8,85; N 7,73.  $C_9H_{15}NO_2$ . Вычислено %: С 63,89; Н 8,87; N 8,28.

б) Из 7 г (0,05 моля) альдегида, 6 г бисульфита натрия и 4 г (0,05 моля) цианистого калия известным способом [2] получают 4,7 г (56,6%) оксинитрила XII с т. кип. 100—104°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4680.

**2,2-Диметил-4-тетрагидропираниламинометилкарбинол (XIII).** Восстановлением 4 г (0,023 моля) оксинитрила XII, 30 мл 3% эфирного раствора алюмогидрида лития получают 2,6 г (63,0%) амина с т. кип. 100—103°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4610;  $d_4^{20}$  1,0176;  $MR_D$  найдено 47,10, вычислено 48,14. Найдено %: С 62,69; Н 11,14; N 8,51.  $C_9H_{19}NO_2$ . Вычислено %: С 62,42; Н 10,98; N 9,08; цитрат гигроскопичен.

**2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилизоалкиламинометилкарбинол (XIV, XV).** Из смеси 0,06 моля 2,2-диметил-4-циантетрагидропиран-4-ола XII, 0,18 моля кетонов, 1 г никеля Ренея известным способом [3] получают соответствующие аминоспирты XIV, XV, константы которых приведены в таблице.

**2,2-Диметил-4-формил-4-диалкиламинометилтетрагидропиран (XVI—XVIII).** Из 1 моля параформа, 1 моля амта и 1 моля альдегида I в диоксане в присутствии  $FeCl_3$  по реакции Манниха [4] получают соответствующие аминокальдегиды XVI—XVIII.

**2,2-Диметил-4-формил-4-бутиламинометилтетрагидропиран (XVI).** Получен из альдегида I и бутиламина. Выход 32,0%; т. кип. 92—95°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4710;  $d_4^{20}$  0,9535. Найдено %: С 69,24; Н 10,71; N 6,78.  $C_{13}H_{25}NO_2$ . Вычислено %: С 68,72; Н 11,01; N 6,16. Оксалат, т. пл. 72°. Найдено %: N 4,33.  $C_{13}H_{25}NO_2 \cdot H_2C_2O_4$ . Вычислено %: N 4,05. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 88°. Найдено %: N 17,58.  $C_{19}H_{29}N_5O_5$ . Вычислено %: N 17,20.

**2,2-Диметил-4-формил-4-диэтиламинометилтетрагидропиран (XVII).** Получен аналогично из альдегида I и диэтиламина. Выход 34,6%; т. кип. 100—103°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4640;  $d_4^{20}$  1,0177. Найдено %: С 67,94; Н 10,71; N 6,24.  $C_{13}H_{25}NO_2$ . Вычислено %: С 68,72; Н 11,01; N 6,16. Оксалат, т. пл. 182°. Найдено %: N 4,43.  $C_{13}H_{15}NO_2 \cdot H_2C_2O_4$ . Вычислено %: N 4,05. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 140°. Найдено %: N 17,53.  $C_{19}H_{29}N_5O_5$ . Вычислено %: N 17,20.

**2,2-Диметил-4-формил-4-дибутиламинометилтетрагидропиран (XVIII).** Получен аналогично из альдегида I и дибутиламина. Выход 25,5%, т. кип. 147—150°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4600;  $d_4^{20}$  0,9525. Найдено %: С 71,86; Н 11,48;

N 5,39.  $C_{17}H_{33}NO_2$ . Вычислено %: C 72,09; H 11,66; N 4,94. Оксалат гигроскопичен. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 108°. Найдено %: N 14,79.  $C_{23}H_{37}N_5O_5$ . Вычислено %: N 15,11.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилкарбинол (XIX). 5,5 г (0,064 моля) альдегида I восстанавливают известным способом [5], 1,6 г (0,04 моля) алюмогидрида лития в 50 мл эфира. Получают 2,6 г (49,5%) 2,2-диметил-4-оксиметилтетрагидропирана с т. кип. 68—70°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4545;  $d_4^{20}$  0,9563;  $MR_D$  найдено 40,64, вычислено 40,11. Найдено %: C 66,52; H 10,91.  $C_8H_{16}O_2$ . Вычислено %: C 66,63; H 11,18.

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-карбоновая кислота (XX). а) К раствору 14,5 г (0,08 моля) азотнокислого серебра в 25 мл воды по каплям добавляют 6,8 г (0,16 моля) едкого натра в 50 мл воды. Смесь нагревают до 90—96° и в течение 15 мин. по каплям добавляют 4,5 г (0,03 моля) альдегида I; нагревание продолжают 6 час. Массу оставляют на ночь. Отфильтровывают и фильтрат экстрагируют эфиром, а водную фазу упаривают на водяной бане, подкисляют до кислой реакции и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира продукт реакции разгоняют в вакууме и получают 2,3 г (46,0%) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты с т. кип. 120—123°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4625; т. пл. 59°. Найдено %: C 61,31; H 9,31.  $C_8H_{14}O_3$ . Вычислено %: C 60,76; H 8,86.

б) По реакции Канниццаро [6] из 10 г 45% раствора NaOH, 6,5 г (0,045 моля) альдегида I, из нейтральной фракции получается 2,4 г (24,0%) 2,2-диметил-4-оксиметилтетрагидропирана с т. кип. 68—70°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4545, константы которых совпадают с константами XIX и 0,9 г вещества с т. кип. 130—142°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4800, которое не изучено.

После упаривания щелочной фазы и подкисления ее соляной кислотой получают 0,5 г кислоты с т. пл. 59°. Проба смешения с кислотой XX не показала депрессии температуры плавления.

Метиловый эфир 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XXI). Из 450 мл эфира, 80 г сильно охлажденного 40% раствора KOH, 25 г нитрозометилмочевьины и 4 г (0,025 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты известным способом [7] получают 4 г (93,0%) метилового эфира 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты с т. кип. 90—93°/7 мм;  $n_D^{20}$  1,4480;  $d_4^{20}$  1,0202;  $MR_D$  найдено 45,12, вычислено 44,86. Найдено %: C 62,72; H 9,49.  $C_9H_{16}O_3$ . Вычислено %: C 62,79; H 9,03.

2,2-Диметил-4-хлорметилтетрагидропиран (XXII). Из смеси 6,2 г (0,043 моля) спирта XIX, 3,4 г (0,043 моля) сухого пиридина и 6,7 г (0,056 моля) хлористого тионила при 0° получают 3,6 г (51,4%) 2,2-диметил-4-хлорметилтетрагидропирана с т. кип. 73—74°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,4665;  $d_4^{20}$  1,0127;  $MR_D$  найдено 43,43, вычислено 43,45. Найдено %: C 52,71; H 9,44; Cl 21,30.  $C_8H_{15}ClO$ . Вычислено %: C 52,92; H 9,23; Cl 21,81.

2,2-Диметил-4-диалкиламинометилтетрагидропиран (XXIII, XXIV). а) К смеси 6,94 г 85% муравьиной кислоты и 0,057 моля альдегида I при охлаждении прибавляют 0,057 моля амина. Смесь получают на водяной бане в течение 12 час. После добавления соляной кислоты ди-

кислой реакции отгоняют муравьиную кислоту, остаток растворяют в воде, нейтрализуют 25% раствором едкого натра, экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира продукт реакции разгоняют в вакууме и получают соответствующие амины XXIII, XXIV, константы которых приведены в таблице.

б) Смесь (0,01 моля) хлорида XXII и 0,01 моля амина в 20 мл глицерина нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 10 час., после чего обрабатывают аналогично а) и получают соответствующие амины XXIII, XXIV, константы которых совпадают с вышеописанными.

**2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵԿԻՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ**

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Է. Ս. ՍԱՐԿՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նկարագրված է ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրման նպատակով ըստացված 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանի մի քանի 4-տեղակալված ածանցյալների ստացումը:

Ցույց է տրված, որ 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանը ացետիլենի և վինիլացետիլենի հետ փոխազդելիս առաջացնում են II և III շնագեցած սպիրտները, որոնց հիդրամաք ստացվում են IV, V սպիրտները: Վերջիններս ամինների հետ փոխազդամաք առաջացնում են ամինաածանցյալները: III կարբինոլի հիդրատացիան հանգեցնում է X դիվինիլկետոնի, որը մեթիլամինի հետ առաջացնում է XI պիպերիդոնը: Ալդեհիդը ցիանջրածնի հետ առաջացնում է օքսիմիտրիլ XII, որի հիդրամաք գոյանում է XIII ամինը: Օքսիմիտրիլը կետոնների հետ ջրածնի ներկայությամբ ճնշման տակ նիկելի ներկայությամբ տաքացնելիս առաջացնում է XIV և XV երկրորդային ամինները: Ալդեհիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում ֆորմալդեհիդի և ամինի հետ ըստ Մանիխի ռեակցիայի, առաջացնելով XVI—XVIII ամինաալդեհիդները:

Ալդեհիդը կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ առաջացնում է XIX սպիրտը և XX թթուն, որոնք ստացվում են նաև ալդեհիդի վերականգնմամբ և օքսիդացմամբ: Թթուն դիազոմեթանի հետ՝ նրա էսթերը, XIX սպիրտը թիոնիլի ջրորդի հետ՝ XXII ջրորդը, որը ամինների հետ տաքացնելիս առաջացնում է XXIII և XXIV ամինները:

**SOME TRANSFORMATIONS OF 2,2 DIMETHYL-4-FORMYL-TETRAHYDROPYRANE**

A. S. NORAVIAN, E. S. SARKISSIAN and S. H. VARDANIAN

The synthesis of some 4-substituted aminoderivatives of 2,2-dimethyltetrahydropyrane is described. The preparation has been carried out for purposes of pharmacological studies.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., **19**, 447 (1966).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, **16**, 399 (1963).
3. А. С. Норавян, А. П. Мкртчян, С. А. Вартамян (в печати).
4. G. Mannich, Ber., **53**, 1874 (1920); **55**, 3510 (1922).
5. R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1197, 2548 (1947); **70**, 3738 (1948).
6. В. М. Радиоков, А. М. Федорова, ЖОХ, **7**, 947 (1937).
7. L. Stoll, Ber., **26**, 769 (1893).