ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIII, № 3, 1980

УДК 847.81.07

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛИЦИДОЭФИРОВ И ГЛИЦИДОНИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОЕ КОЛЬЦО

Р. А. КУРОЯН, Н. С. АРУТЮНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 10 IX 1979

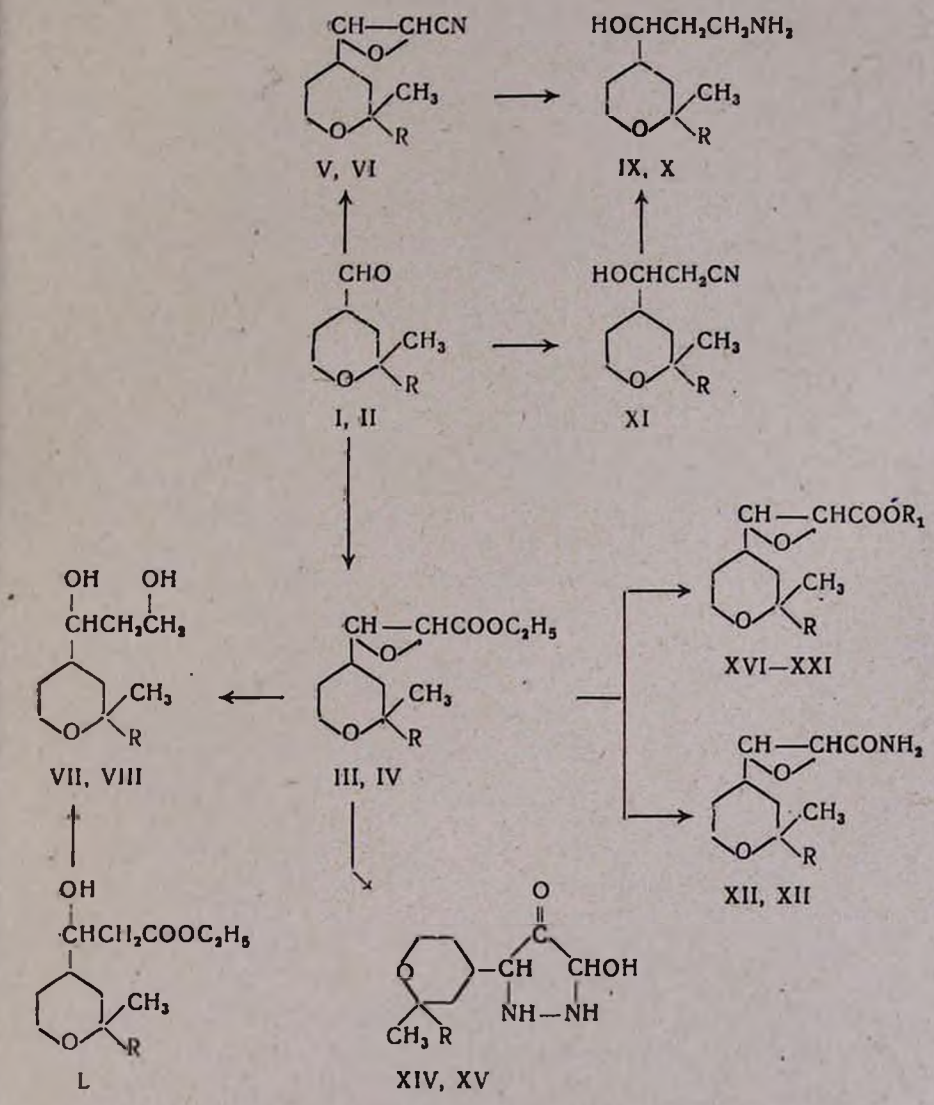
Конденсацией альдегидов I, II с хлоруксусным эфиром и хлорацетонитрилом получены глицидоэфиры и глицидонитрилы, соответственно, переходящие в условиях гидридного восстановления в 1,3-диолы и γ-аминоспирты тетрагидропиранового ряда. Реакция глицидоэфиров с аммиаком при соотношении 1 : 1 приводит к получению глицидоамида, а с гидразингидратом—оксипиразолидона. При взаимодействии глицидоэфиров и глицидонитрилов с хлористым водородом оксирановое кольцо раскрывается у β-углеродного атома по отношению к карбонильной и нитрильной группам.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

Ранее нами исследовано поведение O, S, N-содержащих гетероциклических спироциклических глицидных эфиров [1, 2] и нитрилов [3] в условиях гидридного восстановления и при взаимодействии с аминами, хлористым водородом и т. д. В настоящем сообщении приводятся данные изучения поведения неконденсированных глицидных эфиров и нитрилов с тетрагидропирановым кольцом.

Синтез глицидного эфира III осуществлен взаимодействием альдегида I с хлоруксусным эфиром по ранее разработанному нами методу [4]. Глицидонитрилы V, VI получены взаимодействием I, II с хлорацетонитрилом в присутствии алкоголята натрия по [3]. Установлено, что в данном случае наряду с глицидонитрилом образуются также некоторые количества соответствующих иминоэфиров (по данным ГЖХ, 5 : 1). Доказательством такого течения реакции является, в частности, наличие в ИК спектре характерного поглощения нитрильной (2250 $см^{-1}$) и иминоэфирной (1680 $см^{-1}$) групп. При гидрировании глицидоэфиров III, IV и глицидонитрилов V, VI $LiAlH_4$ с высокими выходами получены диолы VII, VIII и аминоспирты IX, X, структура которых установлена встречным синтезом. Так, восстановление эфира β-окси-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты $LiAlH_4$ дает тот же диол VII, получаемый также дезаминированием аминоспирта IX, который образуется при восстановлении β-оксинитрила XI $LiAlH_4$. Реакция глици-

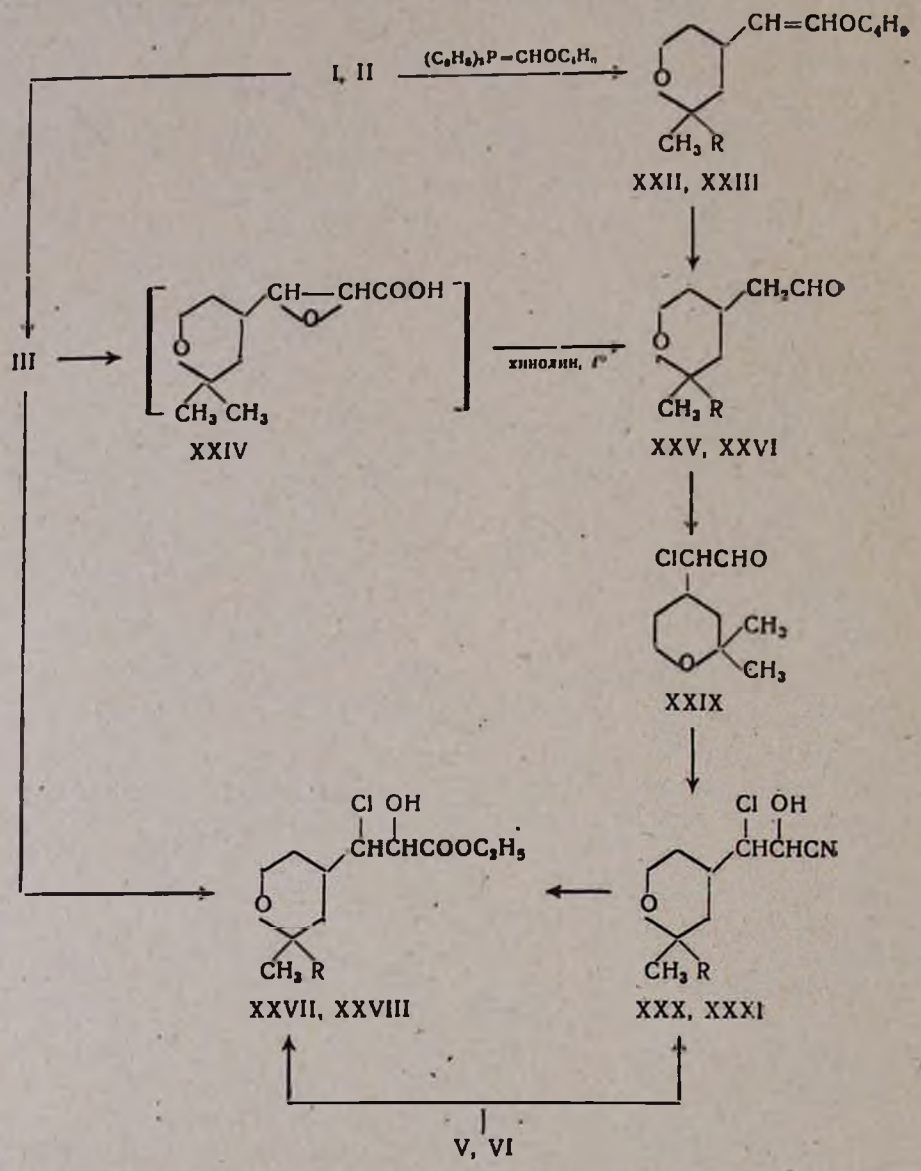
доэфиров с аммиаком при соотношении 1 : 1 приводит к амидам XII, XIII, а при реакции с гидразингидратом после замещения происходит внутримолекулярное взаимодействие гидразида с β-углеродным атомом оксиранового кольца с образованием оксипиразолидонов XIV и XV. Из глицидоэфиров III, IV получены также некоторые аминоэфиры XVI—XXI.



Установлено, что III, IV и V, VI с хлористым водородом образуют β-хлор-α-оксиэфиры XXVII, XXVIII и β-хлор-α-оксинитрилы XXX, XXXI.

Структура полученных веществ доказана встречным синтезом. Так, декарбоксилированием глицидной кислоты XXIV в жестких условиях получен альдегид XXV, синтезированный также из альдегидов I, II через соответствующие непредельные эфиры XXII, XXIII. Хлорированием аль-

легида XXV получен α-хлоральдегид XXIX, циангидрин которого идентичен циангидрину XXX, полученному из V. Этерификация циангидринов XXX, XXXI, полученных взаимодействием V, VI с хлористым водородом в этиловом спирте, дает β-хлор-α-оксиэфиры XXVII, XXVIII.



Таким образом, при гидридном восстановлении глицидоэфиров и глицидонитрилов как спиро- [1, 3], так и неконденсированных O, S, N-содержащих гетероциклов во всех случаях сначала гидрируется карбоксильная группа, затем происходит раскрытие оксиранового кольца со стороны образовавшейся гидроксильной группы. В остальных случаях, т. е. при взаимодействии с аммиаком, аминами, хлористым водородом,

гидразингидратом, глицидные эфиры и нитрилы ведут себя, как эфиры α,β-ненасыщенных кислот и их нитрилы.

Исследование биологических свойств показало, что некоторые из синтезированных соединений (XVI—XXI) обладают слабо выраженными коронарорасширяющим и противовоспалительным свойствами и не обладают анальгезирующим, психотропным, антибактериальным действием.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе UR-20, хроматографический анализ проведен по методу [5].

Этиловый эфир β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты (III). При охлаждении ледяной водой к 11,5 *г* (0,5 *г-ат)* мелкораздробленного натрия в 150 *мл* толуола прикапывают смесь 71,1 *г* (0,5 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (I) и 61,2 *г* (0,5 моля) этилового эфира монохлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20°. Реакционную массу перемешивают еще 2 часа, добавляют 20 *мл* воды, отделяют органический слой, водный дважды экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 86,5 *г* (75%) эфира глицидной кислоты III. Т. кип. 120—122°/2 *мм,* n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,0590. Найдено %: С 63,19; Н 8,90. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,13: Н 8,83.

β-(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)глицидонитрил (V). К алкоголяту натрия, полученному из 50 *мл* абс. этанола и 2,3 *г* (0,1 *г-ат)* натрия, медленно добавляют смесь 14,2 *г* (0,1 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана и 7,5 *г* (0,1 моля) хлорацетонитрила, поддерживая температуру в пределах 20—25°. Перемешивание продолжают еще 4 часа, отгоняют спирт, оставшуюся массу растворяют в небольшом количестве воды, экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают смесь нитрила (V) и иминоэфира глицидной кислоты. Общий выход, рассчитанный на израсходованный 2,2-диметил-4-формилтетрагидропиран, составляет 40,2%. По ГЖХ анализу соотношение нитрил—иминоэфир равно 5 : 1. Т. кип. 112—116°/3 *мм.*

β-(2-Метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)глицидонитрил (VI). Аналогично из 31,2 *г* (0,2 моля) 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропирана, 4,8 *г* (0,2 *г-ат)* натрия и 100 *мл* этанола получают 19,8 *г* смеси глицидонитрила VI и иминоэфира глицидной кислоты в соотношении 5 : 1. Общий выход, рассчитанный на израсходованный 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропиран, 50,7%. Т. кип. 106—110°/1 *мм.*

β-Окси-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионитрил (XI). К 7,8 *г* (0,12 моля) цинковой фольги добавляют 10—15 *мл* раствора, полученного из 14,2 *г* (0,1 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана, 8,3 *г* (0,11 моля) хлорацетонитрила, 20 *мл* абс. бензола и 5—7 *мл* сухо-

го эфира. Содержимое колбы нагревают до начала реакции, затем прикапывают остальную часть раствора с такой скоростью, чтобы жидкость слабо кипела. Кипячение продолжают еще 1,5 часа при 60—65°. Реакционную смесь гидролизуют 10% серной кислотой до кислой реакции, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,2 г (28,4%) оксинитрила XI. Т. кип. 136—139°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,0398. Найдено %: C 65,59; H 9,38; N 7,70. $C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено %: C 65,54; H 9,35; N 7,64.

1-Окси-1-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-γ-аминопропан (IX). а) К охлажденному в бане со льдом раствору 2 *г* (0,053 моля) алюмогидрида лития (АГЛ) в 40 *мл* сухого эфира по каплям прибавляют раствор 3,6 *г* (0,02 моля) глицидонитрила V в 10 *мл* сухого эфира. По окончании реакции при интенсивном перемешивании, продолжая охлаждение реакционной массы, последовательно прибавляют 1,8 *мл* воды, 1,3 *мл* 20% раствора едкого натра и 6,2 *мл* воды. Эфирный раствор сливают с осадка, последний несколько раз промывают эфиром, эфирные растворы объединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,4 *г* (64,8%) аминоспирта IX. Т. кип. 135—138°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4810. Найдено %: C 64,21; H 11,23; N 7,55. $C_{10}H_{21}NO_2$. Вычислено %: C 64,13; H 11.29; N 7,47. Оксалат, т. пл. 68°. Найдено %: N 4,98. $C_{12}H_{23}NO_6$. Вычислено %: N 5,05.

б) Аналогично из 3 *г* (0,016 моля) оксинитрила XI и 2 *г* (0,053 моля) алюмогидрида лития получают 2,5 *г* (83,3%) аминопропанола IX. Т. кип. 130—133°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4800. Найдено %: C 64,02; H 11,20; N 7,38. $C_{10}H_{21}NO_2$. Вычислено %: C 64,13; H 11,29; N 7,47.

1-Окси-1-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)-γ-аминопропан (X). Аналогично из 5 *г* (0,025 моля) глицидонитрила VI и 2,5 *г* (0,06 моля) АГЛ получают 4,7 *г* (92,1%) аминопропанола X. Т. кип. 152—154°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4920. Найдено %: C 65,58; H 11,60; N 6,98. $C_{11}H_{23}NO_2$. Вычислено %: C 65,63; H 11,51; N 6,95. Оксалат, т. пл. 91°. Найдено %: N 4,87. $C_{13}H_{25}NO_6$. Вычислено %: N 4,80.

1-(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)пропандиол-1,3 (VII). *а)* Аналогично из 1,3 *г* (0,034 моля) АГЛ и 5,5 *г* (0,024 моля) глицидоэфира III получают 3,2 *г* (71,5%) пропандиола VII. Т. кип. 148—150°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4830. Найдено %: C 63,84; H 10,81. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено %: C 63,79; H 10,70.

б) Аналогично из 5,6 *г* (0,024 моля) этилового эфира β-окси-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты и 0,8 *г* (0,02 моля) АГЛ получают 4,1 *г* (91,1%) диола VII. Т. кип. 150°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4825. Найдено %: C 63,86; H 11,18. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено %: C 63,79; H 10,70.

в) К смеси 3,7 *г* (0,02 моля) аминопропанола IX, 1,3 *мл* уксусной кислоты и 14 *мл* воды при комнатной температуре и энергичном перемешивании медленно добавляют раствор, приготовленный из 1,6 *г* азотистокислого натрия и 7 *мл* воды, затем нагревают 30 мин. на водяной бане, охлаждают, нейтрализуют раствором соды, экстрагируют эфиром,

сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,4 *г* (38%) диола VII. Т. кип. 166—168°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4835. Найдено %: C 63,67; H 10,61. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено %: C 63,79; H 10,70.

1-(2-Метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропандиол-1,3 (VIII). Аналогично получению VII (опыт б) из 3,7 *г* (0,024 моля) этилового эфира β-окси-β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты и 0,8 *г* (0,02 моля) АГЛ получают 2,4 *г* (85%) диола VIII. Т. кип. 165°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: C 63,80; H 10,63. $C_{11}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 65,31; H 10,96.

Амид β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты (XII). В ампулу помещают 3,4 *г* (0,015 моля) глицидоэфира III и 1 *г* (0,015 моля) 25% водного аммиака, запаивают и оставляют до тех пор, пока реакционная масса становится гомогенной (около 48 час.). После удаления непрореагировавшего аммиака и воды остается вязкий остаток, кристаллизующийся в течение нескольких часов. Получают 1,6 *г* (55,1%) амида XII. Т. пл. 120°. Найдено %: C 60,33; H 8,63; N 7,11. $C_{10}H_{17}NO_3$. Вычислено %: C 60,28; H 8,60; N 7,03.

Амид β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты (XIII). Аналогично из 5 *г* (0,02 моля) глицидоэфира IV получают 1,8 *г* (42,6%) амида XIII, т. пл. 129°. Найдено %: C 61,87; H 9,03; N 6,61. $C_{11}H_{19}NO_3$. Вычислено %: C 61,94; H 8,97; N 6,56.

5-(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)-4-оксипиразолидон-3 (XIV). Смесь 4,5 *г* (0,02 моля) глицидоэфира III и 1 *г* (0,02 моля) гидразингидрата нагревают в колбе с обратным холодильником при 100—110° 30 мин. Получают 2,9 *г* (70,4%) пиразолидона XIV. Т. пл. 144° (этанол). Найдено %: C 56,12; H 8,38; N 13,13. $C_{10}H_{18}N_2O_3$. Вычислено %: C 56,05; H 8,46; N 13,07.

5-(2-Метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)-4-оксипиразолидон-3 (XV). Аналогично из 4,8 *г* (0,02 моля) глицидоэфира IV и 1 *г* (0,02 моля) гидразингидрата получают 2,5 *г* (55,5%) пиразолидона XV. Вязкая масса, не кристаллизуется при стоянии. Найдено %: C 57,79; H 8,78; N 12,32. $C_{11}H_{20}N_2O_3$. Вычислено %: C 57,87; H 8,83; N 12,27. Структура полученных оксипиразолидонов (XIV—XV) подтверждена методами масс-спектрометрии и ИК спектров, где найдены характерные частоты поглощения C=O (1650 $см^{-1}$), OH (3540 $см^{-1}$) и NH (3200, 3350 $см^{-1}$).

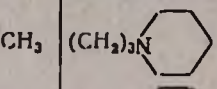
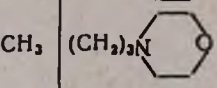
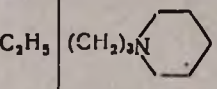
Аминоэфиры β-(2,2-диалкил-4-тетрагидропиранил)глицидных кислот (XVI—XXI). Смесь, приготовленную из 0,02 моля натриевой соли β-(2,2-диалкил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты, полученной по методу [6], 0,022 моля γ-диалкиламинопропилхлорида и 30 *мл* диметилформамида при перемешивании нагревают 8 час. при 100—110°. Отгоняют растворитель, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы аминоэфиров XVI—XXI приведены в таблице.

1-Бутокси-2-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)этилен (XXII). К 19,3 *г* (0,05 моля) измельченного хлористого бутоксиметилтрифенилфос-

фония в 100 *мл* абс. эфира при перемешивании в токе азота прикапывают 0,05 моля свежеприготовленного эфирного раствора фениллития при —30÷—10°. Через 20—25 мин. к темно-красному раствору карбэтоксиметилентрифенилфосфорана добавляют 7,1 *г* (0,05 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана в 20 *мл* эфира, температуру доводят до—30°. После 18 час. перемешивания эфирный раствор отделяют от осадка, промывают водой, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,6 *г* (52,6%) эфира XXII. Т. кип. 113—114°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,9282. Найдено %: С 73,64; Н 11,45. $C_{13}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 73,53; Н 11,39.

Таблица

Аминоэфиры XVI—XXI

R	R_1	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	С, %		Н, %		N, %		Т. пл. оксалата (гидрохлорида), °С
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH_3	$(CH_2)_3N(CH_3)_2$	61	162—164/2	1,4700	63,22	63,13	9,64	9,53	4,81	4,90	61
CH_3	$(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$	62	178—180/2	1,4710	65,07	65,14	9,84	9,96	4,58	4,46	57
CH_3		53	210—213/3	1,4815	66,51	66,43	9,51	9,60	4,33	4,30	56
CH_3		51	215—217/2	1,4830	62,27	62,36	9,06	8,92	4,15	4,27	81
C_2H_5	$(CH_2)_3N(CH_3)_2$	66	168—170/2	1,4720	64,26	64,18	9,83	9,76	4,60	4,67	77
C_2H_5		61	194—196/1	1,4845	62,29	67,22	9,68	9,79	4,20	4,12	(51)

1-Бутокси-2-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)этилен (XXIII). Аналогично из 15,6 *г* (0,1 моля) 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропирана, 0,1 моля фениллития и 38,9 *г* (0,1 моля) хлористого бутоксиметилтрифенилфосфония получают 8,7 *г* (38,4%) эфира XXIII. Т. кип. 106—110°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 0,9210. Найдено %: С 74,16; Н 11,65. $C_{14}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 74,28; Н 11,57.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилацетальдегид (XXV). а) Сухую β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)глицидную кислоту XXIV, полученную гидролизом 35 *г* (0,15 моля) глицидоэфира III, без дополнительной очистки подвергают декарбоксилированию в 100 *мл* хинолина в присутствии 1 *г* порошка меди при 120—170° (около 4 час). Реакционную смесь охлаждают, подкисляют 15% соляной кислотой до кислой реакции и подвергают перегонке с водяным паром, затем дистиллят насыщают поваренной солью, экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,3 *г* (30,7%) альдегида XXV. Т. кип. 68—70°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 0,9865.

Найдено %: C 68,90; H 10,48. $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,19; H 10,32. 2,4-Динитрофенилгидразон (ДНФГ) (спирт). т. пл. 141°. Найдено %: N 16,69. $C_{15}H_{20}N_4O_5$. Вычислено %: N 16,65.

б) Смесь 21,2 *г* (0,1 моля) бутоксиэтилена XXII и 300 *мл* 0,4 *н* серной кислоты перемешивают 10 час. при 30—35°. Раствор нейтрализуют поташом при охлаждении льдом, экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,5 *г* (48,1%) ацетальдегида XXV. Т. кип. 74—78°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 0,9865. Найдено %: C 68,96; H 10,44. $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,19; H 10,32. Хроматограммы полученных альдегидов идентичны.

2-Метил-2-этил-4-тетрагидропиранилацетальдегид (XXVI). Аналогично из 16 *г* (0,07 моля) бутоксиэтилена XXIII получают 7 *г* (56,9%) альдегида XXVI. Т. кип. 82°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 0,9793. Найдено %: C 70,38; H 10,53. $C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 70,54; H 10,65. 2,4-ДНФГ (спирт), т. пл. 131°. Найдено %: N 16,41. $C_{16}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %: N 15,99.

Этиловый эфир α-окси-β-хлор-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-пропионовой кислоты (XXVII). а) Смесь 7,2 *г* (0,04 моля) глицидонитрила V и 50 *мл* абс. этанола при 5—10° насыщают сухим хлористым водородом, затем отгоняют этанол, остаток растворяют в 15 *мл* воды, экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 7 *г* (84,5%) эфира оксипропионовой кислоты XXVII. Т. кип. 150—153°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4795. Найдено %: C 54,33; H 7,82, Cl 13,28. $C_{12}H_{21}ClO_4$. Вычислено %: C 54,44; H 7,99; Cl 13,39.

б) Через раствор 8,8 *г* (0,04 моля) оксинитрила XXX в 20 *мл* абс. этанола при 0—5° пропускают сухой хлористый водород до насыщения, затем отгоняют спирт, остаток растворяют в 16 *мл* воды, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,4 *г* (61,1%) эфира оксипропионовой кислоты XXVII. Т. кип. 142—145°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4790. Найдено %: C 54,57; H 8,12; Cl 13,46. $C_{12}H_{21}ClO_4$. Вычислено %: C 54,54; H 7,99; Cl 13,39.

в) Аналогично опыту а) из 22,8 *г* (0,1 моля) глицидоэфира III получают 21,1 *г* (85%) эфира оксипропионовой кислоты XXVII. Т. кип. 132—134°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4785. Найдено %: C 54,52; H 7,91; Cl 13,46. $C_{12}H_{21}ClO_4$. Вычислено %: C 54,44; H 7,99; Cl 13,39.

Хроматограммы полученных этиловых эфиров α-окси-β-хлор-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионовых кислот идентичны.

Этиловый эфир α-окси-β-хлор-β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты (XXVIII). Аналогично получению XXVII (опыт а) из 12,1 *г* (0,05 моля) этилового эфира β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты получают 12,5 *г* (90%) эфира α-оксипропионовой кислоты XXVIII. Т. кип. 157—160°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4800. Найдено %: C 56,18; H 8,22; Cl 12,63. $C_{13}H_{23}ClO_4$. Вычислено %: C 56,00; H 8,31; Cl 12,71.

α-Хлор-α-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)ацетальдегид (XXIX). а) Через смесь 10,3 *г* (0,066 моля) альдегида XXV в 50 *мл* четыреххлористого углерода при 5—10° в течение 2 час. пропускают несколько больше рассчитанного количества хлора. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,5 *г* (60%) α-хлоральдегида XXIX. Т. кип. 102—103°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 1,0765. Найдено %: C 56,82; H 7,78; Cl 18,67. $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: C 56,69; H 7,92; Cl 18,59. 2,4-ДНФГ, т. пл. 230°. Найдено %: N 15,13. $C_{15}H_{19}N_4ClO_5$. Вычислено %: N 15,02.

б) Смесь 10,9 *г* (0,05 моля) оксинитрила XXX и 0,05 моля 15% раствора поташа нагревают 1 час при 40°, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,1 *г* (43,3%) хлорацетальдегида XXIX. Т. кип. 100°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4760. Найдено %: C 56,60; H 8,00; Cl 18,47. $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: C 56,69; H 7,92; Cl 18,59. По ГЖХ, полученные продукты идентичны.

α-Окси-β-хлор-β-(2-,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионитрил (XXX). а) Через раствор 7,2 *г* (0,04 моля) глицидонитрила V в 50 *мл* сухого эфира при 5—10° в течение 1,5 часа пропускают ток хлористого водорода. Смесь охлаждают ниже 0°, нейтрализуют 10% раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,8 *г* (55,8%) оксинитрила XXX. Т. кип. 134—137°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4875. Найдено %: C 55,28: H 7,51; N 6,34; Cl 16,20. $C_{10}H_{16}NClO_2$. Вычислено %: C 55,17; H 7,40; N 6,43; Cl 16,28.

б) К смеси 4,4 *г* (0,02 моля) α-хлор-α-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)ацетальдегида XXIX и 10 *мл* 40% раствора бисульфита натрия, охлажденной до 0°, при перемешивании медленно прибавляют раствор 2 *г* (0,03 моля) цианистого калия в 10 *мл* воды, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 0—5°. Перемешивание продолжают еще 1 час, реакционную смесь насыщают поваренной солью и трижды экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,6 *г* (72%) оксинитрила XXX. Т. кип. 133°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: C 55,08; H 7,53; N 6,51; Cl 16,36 .$C_{10}H_{16}NClO_2$. Вычислено %: C 55,17; H 7,40; N 6,43; Cl 16,28. Хроматограммы оксинитрилов, полученных обоими методами, идентичны.

α-Окси-β-хлор-β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионитрил (XXXI). Аналогично получению XVIII (опыт а) из 7,8 *г* (0,04 моля) глицидонитрила VI получают 5,1 *г* (54,2%) оксинитрила XXXI. Т. кип. 146—149°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4945. Найдено %: C 57,12; H 7,73; N 6,11; Cl 15,15. $C_{11}H_{18}NClO_2$. Вычислено %: C 57,01; H 7,82; N 6,04; Cl 15,30.

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ԳԼԻՑԻԴԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ի. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-4-ֆորմիլ- և 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրաններ կոնդենսելով քլորքացախաթթվի էթիլ էսթերի և քլորացետոնիտրիլի հետ համապատասխանաբար ստացվել են գլիցիդային թթուների էսթերներ և նիտրիլներ, որոնք լիթիումի ալյումոհիդրիդով վերականգնելով առաջացնում են 1,3-դիոլներ VII, VIII և γ-ամինոսպիրտներ IX, X։

1։1 հարաբերությամբ վերցրած գլիցիդային թթուների էսթերների և ամոնիակի ռեակցիայի հետևանքով առաջանում են ամիդներ XII, XIII, իսկ հիդրազինհիդրատի հետ փոխազդելիս առաջացնում են օքսիպիրազոլիդոններ XIV, XV։

Քլորաջրածնի հետ փոխազդելիս ինչպես գլիցիդային թթուների էսթերները, այնպես էլ նիտրիլները առաջացնում են β-քլոր-α-օքսի ածանցյալներ, որոնց կառուցվածքը հաստատվել է հանդիպակաց սինթեզով։

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF GLYCIDIC ACID ESTERS AND NITRILES OF TETRAHYDROPYRAN SERIES

R. H. KUROYAN, N. S. AROUTYUNIAN and S. A. VARTANIAN

Condensation of 2,2-dimethyl-4-formyl- and 2-methyl-2-ethyl-2-formyl-tetrahydropyrans with ethyl chloroacetate and chloroacetonitrile led to the formation of glycidic acid esters and nitriles, respectively, which, upon reduction with lithium aluminum hydride, gave the 1,3-diols VII and VIII and the γ-aminoalcohols IX and X.

The glycidic acid esters reacted with ammonia in a ratio of 1 : 1 producing the amides XII, XIII and with hydrazine hydrate to yield the oxypyrazolidones XIV and XV.

Both the glycidic acid esters and the nitriles react with hydrogen chloride to give β-chloro-α-oxy derivatives, the structure of which was demonstrated by alternative synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартанян,* Арм. хим. ж., 28, 141 (1975).
2. *Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартанян,* Арм. хим. ж., 28, 559 (1975).
3. *Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартанян,* Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
4. *С. А. Вартанян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян,* Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
5. *Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартанян,* Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
6. *С. А. Вартанян Р. А. Куроян, С. А. Минасян,* Арм. хим. ж., 24, 225 (1973).