

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (C=C), 1690, 1780, 1810, 1880 (C_6H_5), 3360 (OH).

**N-SԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ. Օ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Սինթեզվել են մի շարք նոր երրորդային ամինոսպիրտներ և չորրորդային ամոնիումնային միացութուններ, որոնք պարունակում են 3(2,3)-քլոր-(դիքլոր)-4-արիլ-2-բուտենիլային խումբ:

**SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED ETHANOLAMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS**

A. V. BABAKHANIAN, K. A. MARTIROSSIAN, V. O. BABAYAN
and A. T. BABAYAN

A series of new tertiary aminoalcohols and quaternary ammonium compounds containing 3(2,3)-chloro(dichloro)-4-aryl-2-butenyl groups have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Бабахян, К. А. Мартиросян, С. В. Тоганян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 232 (1979).
2. А. В. Бабахян, К. А. Мартиросян, С. В. Тоганян, Темат. сб. науч. тр. АГПИ им. Х. Абовяна, 3, 9 (1980).
3. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 317 (1969).
4. А. В. Домбровский, Н. И. Ганущак, Укр. хим. ж., 24, 217 (1958).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 651—658 (1982 г.)

УДК 547.81.07+824.07

**СИНТЕЗ СПИРОБИГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ
ТЕТРАГИДРОПИРАН-4-КАРБАЛЬДЕГИДОВ И
НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА**

Р. А. КУРОЯН, Г. М. СНХЧЯН, С. А. ВАРТАНЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

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

Поступило 4 VIII 1981

Циклогидрированием цианэтилированных тетрагидропиран-4-карбальдегидов разработан общий метод получения спиротетрагидропиранопиперидинов. Показана зависимость выхода продукта от концентрации катализатора и найдены оптимальные условия процесса. Исследованы некоторые превращения спиросоединений с целью выявления их биологических свойств.

Табл. 2, библиограф. ссылки 4.

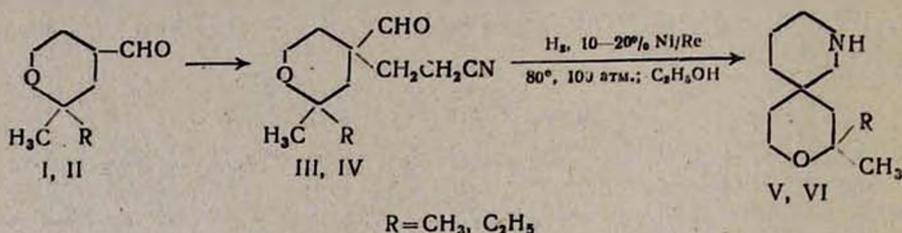
Ранее [1] нами была показана возможность одностадийного циклогидрирования 2,2-диметил-4-β-цианоэтил-4-формилтетрагидропирана. С целью повышения выхода спиробигетероциклов в настоящей работе ис-

следовано влияние растворителя и концентрации катализатора Ni Реня на эту реакцию. Используя в качестве растворителя этиловый, бутиловый и *трет*-бутиловый спирты, мы установили, что наиболее приемлемым является первый в соотношении к исходному реагенту ~ 2 : 1. Значительное влияние на реакцию оказывает относительное количество катализатора (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость выхода V, VI от концентрации катализатора при постоянстве других параметров

Соединение	V	V	V	V	V	V	V	VI	VI	VI	VI	VI
% катализатора к молю III или IV	8	10	13	16	18	38	50	11	15	17	20	37
Выход V или VI, %	32	53	61	63	55	50	45	54	63	66	56	43

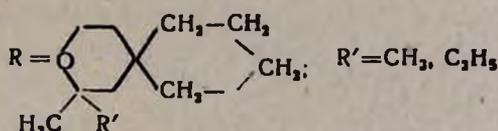
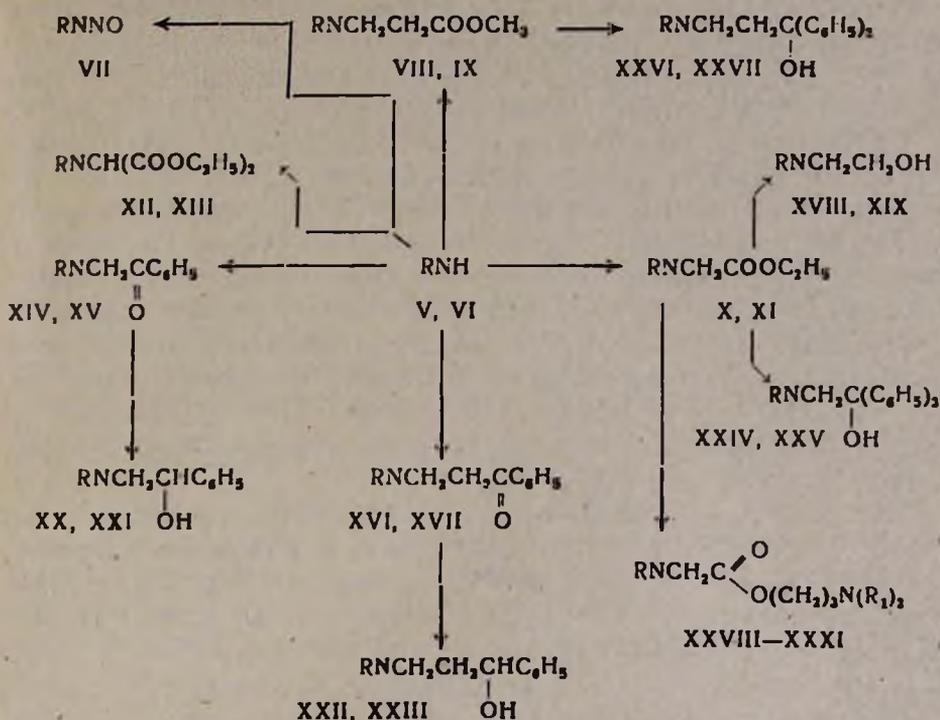


Чистота спиросоединений V, VI установлена ГЖХ анализом; молекулярные веса определены масс-спектрометрически и составляют соответственно 183 и 197. В ИК спектре полностью исчезают поглощения альдегидной и нитрильной групп и появляется поглощение N—H связи в области 3330—3340 см⁻¹.

Показано, что соединение V легко образует нитрозосоединение VII. Спиросоединения V, VI взаимодействуют с эфиром акриловой кислоты, этилбромацетатом, броммалоновым эфиром, бромацетофеноном, образуя соединения VIII—XV, соответственно. Из V, VI реакцией Манниха получены соединения XVI, XVII. Синтезированы аминоспирты XVIII—XXVII как гидрированием кетонной, сложноэфирной групп, так и взаимодействием с фениллитием. Синтезирован ряд аминоэфиров XXVIII—XXXI из эфиров аминокислот X, XI.

Изучено биологическое действие гидрохлоридов X, XI, XVI—XVIII, XX, XXII, XXIV—XXVII. Максимально переносимые дозы гидрохлоридов X, XI при однократном подкожном введении белым мышам 1000—2000 мг/кг. Они неактивны *in vitro* в отношении золотистого стафилококка и дизентерийной палочки. При лечении экспериментальной стафилококковой инфекции белых мышей, вызванной штаммами 4—0 и 91, соединения проявляют активность. При инфекции, вызванной стафилококковыми штаммами Smith и 180, они не обладают выраженным лечебным действием. Действие гидрохлоридов XVIII, XX, XXII, XXIV на α -адренорецепторы изучали по методу [4]. Установлено, что они обладают умеренным или слабым блокирующим действием на α -адренорецепторы

и на проведение возбуждения через симпатические нервы семявыносящего протока.



Гидрохлориды X и XI вызывают умеренную проводниковую анестезию и не вызывают поверхностной. Анальгетической активностью и антагонизмом в отношении морфина соединения не обладают. Противосудорожной активности гидрохлориды XVI, XVII, XXV—XXVII не проявили.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектры—на MX-1320 с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник. ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза «Silicon Elastomer» E-301 6% на хроматоне N-AW 0,20—0,25 мм, обработанном ГМДС. Колонка 120×0,3 см, температура 200—215°. Газ-носитель—азот (0,9—1,2 л/ч).

2,2-Диметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (V). Смесь 127 г (0,65 моля) 2,2-диметил-4-формил-4-β-цианоэтилтетрагидропирана (III) [2] в 250 мл абс. этанола и 20 г никеля Ренея при 100 ат и 80° восстанавливают в течение 8 ч. Катализатор отфильтровывают, отгоняют этанол, остаток перегоняют в вакууме. Получают 74,5 г (62,6%) V. Т. кип. 100—103°/3 мм, n_D^{20} 1,4890, т. пл. 41—41,5° (гексан), время удерживания 1,5 мин/204° [1].

2-Метил-2-этил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (VI). Аналогично из 40,4 г (0,19 моля) 2-метил-2-этил-4-формил-4-β-цианозтилтетрагидропиранина (IV) [3], 100 мл спирта и 7 г никеля Ренея получают 24,5 г (66,2%) VI, т. кип. 99—102°/2 мм, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 0,9870; ν_{NH} 3340 cm^{-1} , m/e 197, время удерживания 2,3 мин/204°. Найдено %: С 73,82; Н 11,53; N 7,30. $C_{13}H_{23}NO$. Вычислено %: С 74,17; Н 11,93; N 7,25.

2,2-Диметил-8-нитрозо-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (VII). Смесь 5,49 г (0,03 моля) V, 5 мл 2 н соляной кислоты нагревают до 70—75°, одновременно прикапывают раствор нитрита натрия, приготовленный из 2,2 г (0,032 моля) нитрита натрия и 3 мл воды, поддерживая среду слабощелочной прикапыванием 15 мл 2 н соляной кислоты. Нагревание продолжают при 70—75° еще 4 ч, подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром, после высушивания над сульфатом натрия и отгонки эфира остаток кристаллизуется при охлаждении. Получают 4 г (62,8%) VII, т. пл. 64—66° (гексан), m/e 212; ν_{NO} 1460—1480 cm^{-1} . Найдено %: С 62,28; Н 9,01; N 13,41. $C_{11}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 62,23; Н 9,49; N 13,19.

2,2-Диметил-8-β-карбметоксиэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (VIII). 7,3 г (0,04 моля) V, 3,9 г (0,044 моля) метилакрилата нагревают при перемешивании 6 ч при 90—95°, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 132—134°/2 мм. Получают 9,3 г (86,4%) VIII, n_D^{20} 1,4813, d_4^{20} 1,0318, $\nu_{C=O}$ сложн. эфира 1750—1760 cm^{-1} . Найдено %: С 66,83; Н 9,80; N 5,38. $C_{16}H_{27}NO_2$. Вычислено %: С 66,87; Н 10,10; N 5,19. Гидрохлорид, т. пл. 180—181°.

Аналогично из 6,9 г (0,035 моля) VI, 3,5 г (0,4 моля) метилакрилата получают 8,4 г (84,8%) 2-метил-2-этил-8-β-карбметоксиэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекана (IX), т. кип. 143—145°/2 мм, n_D^{20} 1,4862, d_4^{20} 1,0304; $\nu_{C=O}$ сложн. эфира 1750—1760 cm^{-1} . Найдено %: С 67,63; Н 9,82; N 4,85. $C_{16}H_{29}NO_2$. Вычислено %: С 67,80; Н 10,31; N 4,94. Гидрохлорид, т. пл. 159—161°.

2,2-Диметил-8-карбэтоксиметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (X). К смеси 20 г поташа, 35 мл 76% этанола, 18,3 г (0,1 моля) V прикапывают 16,8 г (0,1 моля) этилбромидата. Смесь кипятят 3—4 ч, удаляют этанол, экстрагируют эфиром. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 19,4 г (69,8%) X, т. кип. 124—126°/2 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 1,0298, m/e 269, время удерживания 3,9 мин/214°; $\nu_{C=O}$ сложн. эфира 1750—1760 cm^{-1} . Найдено %: С 66,39; Н 9,87; N 5,25. $C_{15}H_{17}NO_2$. Вычислено %: С 66,86; Н 10,11; N 5,26. Гидрохлорид, т. пл. 160—161°.

Аналогично из 19,7 г (0,1 моля) VI, 16,8 г (0,1 моля) этилбромидата получают 20,8 г (73,5%) 2-метил-2-этил-8-карбэтоксиметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекана (XI), т. кип. 135—137°/2 мм, n_D^{20} 1,4812, d_4^{20} 0,9368, время удерживания 5,1 мин/214°; $\nu_{C=O}$ сложн. эфира 1750—1760 cm^{-1} . Найдено %: С 67,59; Н 10,40; N 4,60. $C_{16}H_{29}NO_2$. Вычислено %: С 67,80; Н 10,31; N 4,94. Гидрохлорид, т. пл. 144—145°.

2,2-Диметил-8-дикарбэтоксиметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XII). К смеси 10 г поташа, 5 мл воды, 15 мл ацетонитрила, 9,15 г

(0,05 моля) V прикапывают 12 г (0,05 моля) диэтилового эфира броммалоновой кислоты и нагревают смесь при 50° 6 ч. После охлаждения смесь обрабатывают разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром. Солянокислый раствор подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,8 г (57,4%) XII, т. кип. $161-163^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4750, вязкая масса, m/e 341; $\nu_{C=O}$ сложн. эфира $1750-1760$ см $^{-1}$. Найдено %: С 63,60; Н 9,40; N 4,38. $C_{18}H_{31}NO_5$. Вычислено %: С 63,31; Н 9,15; N 4,10. Гидрохлорид гигроскопичен.

Аналогично из 9,85 г (0,05 моля) VI, 12 г (0,05 моля) диэтилового эфира броммалоновой кислоты получают 7,3 г (41,1%) 2-метил-2-этил-8-дикарбэтоксиметил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекана (XIII), т. кип. $166-170^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4785, вязкая масса; $\nu_{C=O}$ сложн. эфира $1730-1740$ см $^{-1}$. Найдено %: С 64,06; Н 9,48; N 4,29. $C_{19}H_{33}NO_5$. Вычислено %: С 64,16; Н 9,35; N 3,99. Гидрохлорид гигроскопичен.

2,2-Диметил-8-бензоилметил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекан (XIV). К 7,3 г (0,04 моля) V в 80 мл сухого эфира прикапывают 3,98 г (0,02 моля) бромацетофенона в 20 мл сухого эфира и кипятят при перемешивании в течение 6 ч. Охладив, смесь подщелачивают раствором поташа, экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме; при этом наблюдается осмоление. Выход 1,3 г (43,0%) XIV, т. кип. $152-158^{\circ}/1,5$ мм, n_D^{20} 1,5142, вязкая масса; $\nu_{C=O}$ 1680—1690, $\nu_{C=C}$ аром. 1600, 1500 см $^{-1}$. Найдено %: С 75,91; Н 9,26; N 4,90. $C_{19}H_{27}NO_2$. Вычислено %: С 76,03; Н 9,02; N 4,61. Гидрохлорид, т. пл. $171-172^{\circ}$.

Аналогично из 3,95 г (0,04 моля) VI и 1,99 г (0,01 моля) бромацетофенона получают 1,1 г (35,5%) 2-метил-2-этил-8-бензоилметил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекана XV, т. кип. $144-150^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5180, вязкая масса; $\nu_{C=O}$ 1680—1690, $\nu_{C=C}$ аром. 1610, 1500 см $^{-1}$. Найдено %: С 76,09; Н 9,49; N 3,99. $C_{20}H_{29}NO_2$. Вычислено %: С 76,14; Н 9,26; N 4,44. Гидрохлорид, т. пл. $120-122^{\circ}$.

2,2-Диметил-8-β-бензоилэтил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекан (XVI). Смесь 12,7 г (0,055 моля) гидрохлорида V, 5,2 г (0,043 моля) ацетофенона, 1,6 г (0,051 моля) параформа, 25 мл этанола и несколько капель конц. соляной кислоты кипятят 12—13 ч. Отогнав спирт, остаток подщелачивают раствором поташа и экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,2 г (60,7%) XVI, т. кип. $142-145^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5310, вязкая масса; $\nu_{C=O}$ 1680—1690, $\nu_{C=C}$ аром. 1600, 1505 см $^{-1}$, m/e 315. Найдено %: С 76,13; Н 9,60; N 4,41. $C_{20}H_{29}NO_2$. Вычислено %: С 76,14; Н 9,26; N 4,43. Гидрохлорид, т. пл. $150-152^{\circ}$.

Аналогично из 11,5 г (0,049 моля) гидрохлорида VI, 4,6 г (0,038 моля) ацетофенона, 1,4 г (0,046 моля) параформа получают 5,8 г (46,4%) 2-метил-2-этил-8-β-бензоилэтил-3-окса-8-азаспиро/5,5/ундекана (XVII); т. кип. $143-145^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5325; вязкая масса; $\nu_{C=O}$ 1690, $\nu_{C=C}$ аром. 1590, 1508 см $^{-1}$. Найдено %: С 76,35; Н 9,45; N 4,06. $C_{21}H_{31}NO_2$. Вычислено %: С 76,55; Н 9,48; N 4,25. Гидрохлорид, т. пл. $143-145^{\circ}$.

2,2-Диметил-8-β-оксиэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XVIII). К эфирному раствору 1,1 г (0,027 моля) алюмогидрида лития при -10° — -5° прикапывают эфирный раствор 5,4 г (0,02 моля) X, затем массу перемешивают при 0° 1 ч, после чего при -5° прикапывают последовательно 1,1 мл воды, 1,1 мл 15% раствора едкого натра, 3,3 мл воды и перемешивание продолжают при 0° еще 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме, получают 2,9 г (63,9%) XVIII; т. кип. $117-120^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4945, d_4^{20} 1,0194, m/e 227, время удерживания 3 мин/214 $^{\circ}$; ν_{OH} 3450—3440 $см^{-1}$. Найдено %: С 68,15; Н 11,51; N 6,64. $C_{13}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 68,67; Н 11,08; N 6,16. Гидрохлорид, т. пл. $176-178^{\circ}$.

Аналогично из 5,66 г (0,02 моля) XI и 1,1 г (0,027 моля) алюмогидрида лития (АГЛ) получают 4,1 г (85,4%) 2-метил-2-этил-8-β-оксиэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекана (XIX), т. кип. $129-131^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 1,0104; ν_{OH} 3450—3440 $см^{-1}$. Найдено %: С 69,30; Н 11,03; N 5,62. $C_{14}H_{27}NO_2$. Вычислено %: С 69,66; Н 11,27; N 5,80. Гидрохлорид, т. пл. $137-139^{\circ}$.

2,2-Диметил-8-β-окси-β-фенилэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XX). Аминокетон XIV, полученный из 3,7 г (0,02 моля) V и 1,9 г (0,01 моля) бромацетофенона, без выделения гидрируют аналогично XVIII 0,68 г (0,018 моля) АГЛ, в результате получают 2,2 г (72,6%) XX в расчете на моль V, т. кип. $177-180^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5245, вязкая масса; ν_{OH} 3390—3420, ν_{C-S} аром. 1490, 1600 $см^{-1}$. Найдено %: С 75,43; Н 9,60; N 4,20. $C_{19}H_{29}NO_2$. Вычислено %: С 75,20; Н 9,63; N 4,61. Гидрохлорид, т. пл. $188-189^{\circ}$.

2-Метил-2-этил-8-β-окси-β-фенилэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXI). Аминокетон XV, полученный из 3,9 г (0,02 моля) VI и 1,9 г (0,01 моля) бромацетофенона, без выделения гидрируют аналогично XVIII 0,68 г (0,018 моля) АГЛ, получают 2 г (63,0%) XXI в расчете на моль VI; т. кип. $191-194^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5200; вязкая масса; ν_{OH} 3410—3450 $см^{-1}$; ν_{C-S} аром. 1600, 1500 $см^{-1}$. Найдено %: С 75,55; Н 9,61; N 4,41. $C_{20}H_{31}NO_2$. Вычислено %: С 75,65; Н 9,84; N 4,41. Гидрохлорид, т. пл. $156-158^{\circ}$.

2-2-Диметил-8-γ-окси-γ-фенилпропил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXII) получен гидрированием 4,7 г (0,015 моля) XVI, 0,95 г (0,025 моля) АГЛ аналогично XVIII. Получают 3,7 г (77,8%) XXII, т. кип. $194-197^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5150, вязкая масса; ν_{OH} 3390—3410, ν_{C-S} аром. 1600, 1490 $см^{-1}$. Найдено %: С 75,45; Н 9,89; N 4,50. $C_{20}H_{31}NO_2$. Вычислено %: С 75,66; Н 9,84; N 4,41. Гидрохлорид, т. пл. $32-34^{\circ}$.

2-Метил-2-этил-8-γ-окси-γ-фенилпропил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXIII) получают гидрированием 3,3 г (0,01 моля) XVII, 0,57 г (0,015 моля) АГЛ аналогично XVIII, выход 2,6 г (78,5%), т. кип. $205-207^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5190, вязкая масса; ν_{OH} 3380—3420, ν_{C-S} аром. 1600, 1495 $см^{-1}$. Найдено %: С 75,98; Н 9,80; N 4,46. $C_{21}H_{33}NO_2$. Вычислено %: С 76,08; Н 10,03; N 4,22. Гидрохлорид, т. пл. $39-41^{\circ}$.

2,2-Диметил-8-β-окси-β,β-дифенилэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXIV). К эфирному раствору 4,3 г (0,016 моля) X в среде азота при-

капывают эфирный раствор свежеприготовленного из 0,44 г (0,064 г-ат) лития и 5 г (0,032 моля) бромбензола, фениллития. Смесь кипятят 6—7 ч, охладив, обрабатывают водой, эфирный слой выделяют, водный экстрагируют эфиром. Высушив над сульфатом натрия и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,5 г (58,3%) XXIV, т. кип. 222—226°/2 мм, n_D^{20} 1,5480, вязкая масса. Гидрохлорид, т. пл. 203—205°. γ_{OH} 3320—3380, $\gamma_{C=C}$ аром. 1580, 1490 см⁻¹.

Аналогично получен 2-метил-2-этил-8-β-окси-β,β-дифенилэтил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXV) из 3,5 г (0,012 моля) XI и свежеприготовленного из 0,33 г (0,048 г-ат) лития и 3,8 г (0,024 моля) бромбензола, фениллития. Выход 2,5 г (53,4%), т. кип. 225—230°/2 мм, n_D^{20} 1,5490, вязкая масса. Гидрохлорид, т. пл. 152—154°. γ_{OH} 3310—3350, $\gamma_{C=C}$ аром. 1590, 1490 см⁻¹.

2,2-Диметил-8-γ-окси-γ,γ-дифенилпропил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXVI) получен аналогично XXIV из 4 г (0,015 моля) VIII и свежеприготовленного из 0,4 г (0,06 г-ат лития и 4,7 г (0,03 моля) бромбензола, фениллития. Выход 3,9 г (66,1%), т. пл. 71—73° (декан); γ_{OH} широкая полоса поглощения с тах 3170, $\gamma_{C=C}$ аром. 1590 см⁻¹: Найдено %: С 78,91; Н 8,84; N 3,21. C₂₆H₃₅NO₂. Вычислено %: С 79,33; Н 8,96; N 3,56. Гидрохлорид, т. пл. 100—102°.

2-Метил-2-этил-8-γ-окси-γ,γ-дифенилпропил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекан (XXVII) получен аналогично XXIV из 3,6 г (0,013 моля) IX и свежеприготовленного из 0,36 г (0,052 г-ат) лития и 4,1 г (0,026 моля) бромбензола, фениллития. Выход 5 г (56,6%), т. пл. 108—109° (декан); γ_{OH} широкая полоса поглощения с тах 3150, $\gamma_{C=C}$ аром. 1580 см⁻¹. Найдено %: С 79,64; Н 9,60; N 3,63. C₂₇H₃₇NO₂. Вычислено %: С 79,54; Н 9,15; N 3,43. Гидрохлорид, т. пл. 68—70°.

2,2-Диалкил-8-N,N-диалкиламинопропоксикарбонилметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундеканы (XXVIII—XXXI). 0,013 моля натриевой соли 2,2-диалкил-8-карбоксиметил-3-окса-8-азаспиро[5,5]ундекана, полученной из 0,013 моля X, XI и 1,5 мл 35% раствора едкого натрия, 0,023 моля γ-N,N'-диалкиламинопропилхлорида, 100 мл сухого ДМФА нагревают 18 ч при 100—110°. После удаления ДМФА остаток обрабатывают небольшим количеством воды, экстрагируют хлороформом. Высушив над сульфатом натрия и отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2

Аминоэфиры XXVIII—XXXI

Соединение	R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °С/2 мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Гидрохлорид, т. пл., °С
						С	Н	N	С	Н	N	
XXVIII	CH ₃	CH ₃	62	166—171	1,4817	66,00	10,02	8,32	66,21	10,49	8,58	—
XXIX	CH ₃	C ₂ H ₅	43	170—175	1,4845	67,42	10,64	7,90	67,75	10,80	7,90	151—153
XXX	C ₂ H ₅	CH ₃	61	165—170	1,4850	66,83	10,33	8,27	67,01	10,65	8,22	—
XXXI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	84	180—183	1,4822	68,06	10,75	7,40	68,43	10,93	7,60	180—182

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ԱԼԴԵԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ՍՊԻՐՈՐԻԶԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Գ. Մ. ՆՐԱԶՅԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԳԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Ցիանիեթիլացված տետրահիդրոպիրան-4-ալդեհիդների ցիկլոհիդրոմամբ մշակվել է ընդհանուր մեթոդ սպիրոտետրահիդրոպիրանոպիպերիդինների ստացման համար: Ցույց է տրված արգասիքի ելքի կախվածությունը օգտագործվող կատալիզատորի կոնցենտրացիայից և գտնված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները: Ուսումնասիրվել են ստացված սպիրոբիհետերոցիկլների որոշ փոխարկումները նրանց կենսաբանական վարքը պարզաբանելու համար:

SYNTHESIS OF SPIROBIHETEROCYCLES ON THE BASIS OF
TETRAHYDROPIRAN-4-ALDEHYDES AND SOME
PROPERTIES OF THE FORMER

R. A. KUROYAN, G. M. SNKHCHIAN, S. A. VARTANIAN
and R. V. PARONIKIAN

A general method for the preparation of tetrahydropyranopiperidines has been elaborated by cyclohydrogenation of cyanoethylated tetrahydropyran-4-aldehydes.

The dependence of the product yields upon the concentration of the catalyst used has been demonstrated and the optimum reaction conditions have been found. Several transformations of the obtained spirobiheterocycles have been studied with the purpose of elucidating their biological behaviour.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Нораян, Э. С. Саркисян, Р. А. Куроян, Авт. свид. СССР № 482456 (1975), Бюлл. изобр. № 32 (1976).
2. А. С. Нораян, Р. А. Куроян, Э. С. Саркисян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 292 (1975).
3. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 33, 415 (1980).
4. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 8 (1968).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 658—662 (1982 г.)

УДК 547.81.07

МЕТОД СИНТЕЗА АРИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛКЕТОНОВ

Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН, Г. М. СХХЧЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 31 VII 1981

Разработан метод синтеза 2-алкил(диалкил)-4-арилтетрагидропиранов на основе 4-формилтетрагидропиранов.

Табл. 3, библиограф. ссылки 5.