

С целью определения состава образующихся при этом соединений были поставлены контрольные опыты с выдерживанием реакционных продуктов в течение 2 месяцев при комнатной температуре и последующей разгонкой их в вакууме при 5—7 мм. Оказалось, что кубовый остаток в среднем составляет 11% от общей массы, причем из них 1,5% приходится на долю ацетиленового гликоля (выделен в чистом виде перекристаллизацией из гексана), а остальные 9,5% представляют собой хорошо растворимую в воде жидкость состава (%): ДЭК—4, окись мезитила—2, диацетоновый спирт—9, 2,6-диметил-2-гептенол-6—60, неидентифицированные продукты—24.

Аналогичные превращения имеют место при выдерживании дистиллятов, полученных с использованием едкого кали (оп. 1—4, табл.), в течение двух месяцев, причем количество кубового остатка при этом повышается до 30—40%; он представляет собой в основном окись мезитила, диацетоновый спирт и изофорон.

Анализ полученных результатов показывает, что наряду с другими известными [1] преимуществами процесс этилирования ацетона в среде жидкого аммиака в присутствии анионита АВ-17 ОН-формы по всем показателям (время контакта, температура, селективность) выше, чем процесс с использованием едкого кали.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ф. Кононов, С. А. Островский, Л. А. Устынюк. Новая технология некоторых синтезов на основе ацетилена, Изд. «Наука», М., 1977.
2. Л. А. Устынюк, М. А. Джрагацпанян, Н. Ф. Кононов. ЖПХ, 50, 447 (1977).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 545—551 (1983 г.)

УДК 547.823.3/811.818.1

ПРОИЗВОДНЫЕ ОКСИКУМАРАНОНА, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОЕ, ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВОЕ ИЛИ ПИПЕРИДИНОВОЕ ЯДРО

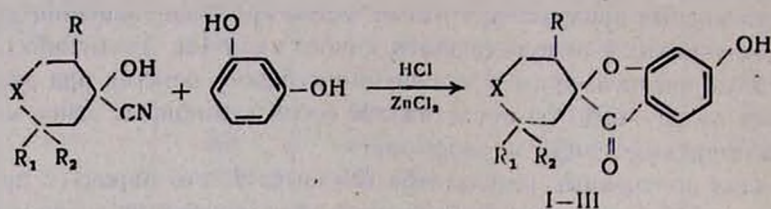
А. О. ТОСУНЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 4 III 1982

В наших предыдущих работах были показаны различные превращения 4-гидрокси-4-цианпроизводных N,S,O-содержащих шестичленных гетероциклов [1—3], приводящие к 4,4-дизамещенным производным, в частности, диаминам, аминоспиртам, аминонитрилам и др. Известно, что α -гидроксионитрилы конденсируются с многоатомными фенолами по реакции Губена-Геша с образованием спироциклических соединений, потенциально обладающих биологической активностью.

В настоящей работе реакция Губена-Геша осуществлена с 4-гидрокси-4-нитрилами N,S,O-содержащих шестичленных гетероциклов. При взаимодействии резорцина с 2,2-диметил-4-циантетрагидропиран-4-олом, 2,2-диметил-4-циантетрагидротиюпиран-4-олом и 1,2,5-тримети-4-цианпиперидин-4-олом в абсолютном эфире, насыщенном хлористым водородом, в присутствии небольшого количества хлористого цинка получены спироциклические производные оксикумаранола: 1,8-диокса-4-оксо-7,7-диметил-2,3-м-гидроксибенз-спиро[4,5]декан, 1-окса-8-тиа-4-оксо-7,7-диметил-2,3-м-гидроксибенз-спиро[4,5]декан (II) и 1-окса-8-аза-4-оксо-7,8,10-триметил-2,3-м-гидроксибенз-спиро[4,5]декан (III) по схеме:



- I. X=O, R₁=R₂=CH₃, R=H; II. X=S, R₁=R₂=CH₃, R=H;
 III. X=NCH₃, R₁=H, R₂=R=CH₃

Фармакологические исследования показали, что эти соединения проявляют умеренную противосудорожную активность в отношении судорог, вызванных коразолом и никотином.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе MX-1303 с прямым вводом образца.

2,2-Диметил-4-циантетрагидропиран-4-ол [5], 2,2-диметил-4-циантетрагидротиюпиран-4-ол [6] и 1,2,5-триметил-4-цианпиперидин-4-ол [6] синтезированы известными способами.

1,8-Диокса-4-оксо-7,7-диметил-2,3-м-гидроксибенз-спиро[4,5]декан (I). В смесь 5,0 г (0,032 моля) 2,2-диметил-4-циантетрагидропиран-4-ола в 50 мл абс. эфира и небольшого количества мелко растертого хлористого цинка при перемешивании и охлаждении до 0° пропускают 10,9 г (0,3 моля) сухого хлористого водорода и оставляют при 0° на 3 ч. Добавляют 3,5 г (0,032 моля) резорцина и оставляют на 12 суток при —7÷—3°. Эфирный раствор декантируют, выпавшие кристаллы растворяют в небольшом количестве воды, нейтрализуют до pH 6 при охлаждении. Водный раствор после кипячения экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления эфира получают 1,5 г (18,8%) I, т. пл. 105°. Найдено %: С 67,68; Н 6,50. С₁₄Н₁₆О₄. Вычислено %: С 67,73; Н 6,49. Динитрофенилгидразон, т. пл. 187—188° (этанол). ИК спектр, см⁻¹: 1720 (C=O), 3200—3400 (ОН). Масс-спектр, *m/e* 248 (M⁺), M 248,28.

1-Окса-8-тиа-4-оксо-7,7-диметил-2,3-м-гидроксибенз-спиро[4,5]декан (II). Аналогично вышеописанному из 8,6 г (0,05 моля) 2,2-диметил-4-циантетрагидротиюпиран-4-ола в 50 мл абс. эфира, 5,5 г (0,05 моля) резорцина, небольшого количества хлористого цинка пропусканием 20,1 г

(0,55 моля) хлористого водорода получают 2,6 г (19,6%) II, т. кип. 180—183°/3 мм, n_D^{20} 1,3310, d_4^{20} 1,1709. Найдено %: С 63,75; Н 6,60; S 12,63. $C_{14}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 63,61; Н 6,10; S 12,13. Т. пл. динитрофенилгидразона 201—202° (этанол). ИК спектр, cm^{-1} : 1720 (C=O), 3200—3400 (ОН). Масс-спектр, m/e 264 (M^+), M 264,35.

1-Окса-8-аза-4-оксо-7,8,10-триметил-2,3-м-гидроксibenз-спиро [4,5]-декан (III). Вышеописанным способом из 8,4 г (0,05 моля) 1,2,5-триметил-4-цианпиперидин-4-ола, 5,5 г (0,05 моля) резорцина в 50 мл абс. эфира, насыщенного 20,1 г (0,55 моля) хлористого водорода, и хлористого цинка, получают 2,4 г (18,4%) III, т. пл. 159—160°. Найдено %: С 68,26; Н 7,09; N 5,21. $C_{15}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 68,94; Н 7,33; N 5,36. Динитрофенилгидразон, т. пл. 213—214° (этанол). ИК спектр, cm^{-1} : 1720 (C=O), 3200—3400 (ОН). Масс-спектр, m/e 261 (M^+), M 261,33.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. О. Тосунян, С. А. Вартамян, В. Н. Мадакян, Арм. хим. ж., 30, 709 (1977).
2. А. О. Тосунян, М. Р. Багдасарян, В. Н. Мадакян, С. А. Вартамян Арм. хим. ж., 29, 59 (1976).
2. А. О. Тосунян, М. Р. Багдасарян, В. Н. Мадакян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 29, 59 (1976).
4. W. K. Slather, H. Stephen, J. Chem. Soc., 1920, 309
5. С. А. Вартамян, Р. С. Гюли-Кевхян, Изв. АН Арм. ССР, 6, 60 (1954).
6. И. Н. Назаров, Б. В. Унковский, ЖОХ, 26, 3181 (1956).