

# SYNTHESIS OF NEW NONCONDENSED BIHETEROCYCLIC COMPOUNDS, DERIVATIVES OF 2,2-DIMETHYL-TETRAHYDROTHIOPYRAN

R. S. VARTANIAN, Zh. V. KAZARIAN and V. N. MADAKIAN

Ethyl  $\alpha$ -ethoxymethylene- $\beta$ -(2,2-dimethyltetrahydrothiopyran-4)- $\beta$ -oxopropionate has been synthesized and some of its transformations have been studied.

Different interaction directions for this system with 1,2-, 1,3- and 1,4-binucleophiles have been described.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Вартанян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 33, 224 (1980).
2. G. J. Reuben, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4989 (1952).
3. Р. С. Вартанян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартанян, ХГС, 1982, II.
4. Р. С. Вартанян, Ж. В. Казарян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 24, 1023 (1981).
5. V. J. Svetashev, V. E. Vaskovsky, J. Chromatogr., 67, 376 (1972).

*Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 112—115 (1984 г.)*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.745.746.728.293.320.2.3

### 4-АЛЛИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БРОМОМ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНИЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VII 1982

Из литературных данных известно, что многие производные 5-пиразолонна являются важными лекарственными средствами, например, препараты антипирин, пирамидон, анальгин и другие [1]. С другой стороны, некоторые производные фурана, так же будучи биологически активными соединениями, нашли применение в медицине.

С целью сочетания двух указанных активных гетероциклов нами синтезированы фуропиразолоновые бициклические соединения III а-в на основе 4-аллил-(IIа), 4-(3,3-дихлораллил)-(IIб) и 4-(3-хлор-2-бутенил)-(IIв) производных 1-фенил-3-метил-5-пиразолонна. Синтез проведен с применением реакции присоединения с циклизацией (ПЦ) [2, 3], в качестве электрофила используя бром. Пиразолоны IIа-в получены по реакции Кнорра [4, 5] из соответствующих  $\alpha$ -замещенных ацетоуксусных эфиров Ia-в и фенилгидразина. Взаимодействие пиразолонов с бромом осуществлено в хлороформе при комнатной температуре.



хлороформ отгоняют, осадок перекристаллизовывают из гексана (табл. 2). После нейтрализации щелочного раствора получают обратно непро-реагировавшие исходные IIa-в. ПМР спектр IIIв,  $\delta$ , м. д.: 2,40 с (3H, CH<sub>3</sub>); 2,55 с (3H, CСВгСН<sub>3</sub>); 3,40 д (2H, СН<sub>2</sub>); 5,18 т (1H, СН); 6,9—7,8 м (5H аром.).

Таблица 1

1-Фенил-3-метил-4-аллил-5-пиразолины (IIa-в)

Соедине-ние	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Найдено, %				Вычислено, %			
				С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl
IIa	56	79	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	72,56	6,78	13,14	—	72,90	6,54	13,08	—
IIб	76	153	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OCi <sub>2</sub>	55,36	4,38	9,74	25,2	55,12	4,24	9,89	25,09
IIв	60	122	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OCi	64,19	5,86	10,34	13,78	64,00	5,71	10,66	13,52

Таблица 2

1-Фенил-3-метил-5-галондметил-2,3-дигидрофуоро/2,3-с/(пиразолы (IIIa-в)

Соедине-ние	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Найдено, %				Вычислено, %			
				С	Н	N	Cl+Br	С	Н	N	Cl+Br
IIIa	47	113	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> OBr	53,46	4,57	9,68	21,11	55,24	4,44	9,56	27,30
IIIб	35	132	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OBrCl	43,37	3,21	7,90	41,92	43,09	3,03	7,73	41,71
IIIв	41	127	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OCiBr	49,35	4,27	7,96	33,43	49,22	4,13	8,20	33,77

$\beta$ -(1-Фенил-3-метил-5-пиразолон-4-ил)пропионовая кислота (V). 2,83 г (0,01 моля) IIб перемешивают с 30 мл 80% серной кислоты и нагревают при 70° в течение часа, до прекращения выделения хлористого водорода. После охлаждения смесь выливают на толченый лед и водный раствор нейтрализуют до полного осаждения V. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Получают 1,8 г (73%) игольчатых кристаллов, т. пл. 70°. Найдено %: С 63,21; Н 5,78; N 11,19. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 63,41; Н 5,69; N 11,35.

Встречный синтез V. Метилловый эфир  $\beta$ -(1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4-ил)пропионовой кислоты (IV). К раствору 4,32 г (0,02 моля) смешанного эфира  $\alpha$ -ацетилглутаровой кислоты в 50 мл толуола при кипячении прибавляют 2,16 г (0,02 моля) фенилгидразина. Кипячение продолжают до тех пор, пока в водоотделителе соберется 1,0 мл воды и спирта (~3 ч). Из смеси отгоняют толуол, осадок перекристаллизовывают из воды. Получают 4,9 г (94%) IV, т. пл. 38°. Найдено %: С 64,82; Н 6,34; N 10,94. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 64,61; Н 6,15; N 10,77.

Омыление IV. 2,60 г (0,01 моля) IV в 100 мл 5% раствора гидроокиси натрия кипятят 2 ч. Смесь фильтруют и нейтрализуют соляной кислотой, осадок отделяют и перекристаллизовывают из воды, получают 2,1 г (85%) V, т. пл. 69°; не дает депрессии температуры плавления в смеси, полученной из II б.

1. Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, М., 1953, стр. 21.
2. В. И. Станинец, Е. А. Шилов, Усп. хим., 3, 491 (1971).
3. Ю. И. Геваза, В. И. Станинец, ХГС, 1982, 1443.
4. А. Л. Клебанский, А. Л. Лемке, ЖПХ, 8, 269 (1935).
5. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 101 (1962).
6. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 1968, 845.
7. O. Wichterle, J. Prochazka, Chem. Listy. 38, 28 (1944).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 115—116 (1984 г.)

УДК 543.272.72.004.67.547.291 : 66.094.173

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА, Г. А. ЧУХАДЖЯН и В. А. МАТОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 6 XII 1982

Ранее было показано, что водорастворимые фосфиновые комплексы переходных металлов катализируют восстановление непредельных соединений муравьиной кислотой в водной среде [1, 2]. Процесс осуществляется в довольно жестких условиях—при 60—100°.

В настоящей работе установлено, что водорастворимый фосфиновый комплекс рутения  $(\text{dpm})_2\text{RuCl}_2$  катализирует восстановление ненасыщенных соединений муравьиной кислотой в воде практически при комнатной температуре. Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице.

Как видно из приведенной таблицы, в случае гексена и гептена использование смеси муравьиной кислоты и формиата натрия позволяет провести количественное восстановление.

Таблица

Восстановление непредельных соединений в воде, катализируемое  $(\text{dpm})_2\text{RuCl}_2$ .  
Время 2 ч, температура 25—30°

Непредельный субстрат	Продукт восстановления	Выход, %		
		HCOOH	HCOOH+HCOONa	HCOONa
1-Гексен	Гексан	40	98	30
1-Гептен	Гептан	37	97	34
Аллиловый спирт	Пропиловый спирт	9	74	47
Циклогексен	Циклогексан	5	10	14
Масляный альдегид	Бутанол-1	26	33	29