

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF 2,2-DIMETHYL-5-BENZYL-TETRAHYDROPIRAN-4-ONE

N. S. HARUTYUNIAN, L. H. HAKOPIAN, H. H. TOSSUNIAN,
G. Kh. GRIGORIAN and S. H. VARTANIAN

A preparative method for the synthesis of N, O and S-containing six-membered heterocyclic 4-glycidonitriles, as well as a new method for the preparation of 5-benzyl- and dibenzyl-substituted alkyltetrahydropyrans are described. A number of transformations of 2,2-dimethyl-5-benzyltetrahydropyran-4-one have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. A. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
2. A. Jonezyk, M. Fedorinski, M. Makosza, Tetrah. Lett., 23, 2395 (1972).
3. Э. А. Абгарян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 25, 609 (1972).
4. C. F. H. Allen, S. Van Allan, Org. Synth., 24, 87 (1944).
5. Дрек П. Аллен, Синтезы орг. препаратов, т. I. ИЛ, М., 1949, стр. 76.

Армянский химический журнал, т. 38, № 38, стр. 199—201 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.314

ПИПЕРАЗИНОБУТАНОЛИДЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН и Э. В. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1984

Ранее нами было показано, что при раскрытии оксидного кольца алкилмицидилмалоновых эфиров I—III соединениями с подвижным атомом водорода происходит внутримолекулярная переэтерификация с образованием замещенных 4-бутанолидов [1, 2].

В настоящей работе изучено взаимодействие оксидов I—III с пиперазингексагидратом. Показано, что при 89—90° как при эквимольных соотношениях реагентов, так и при соотношениях 2:1 образуются не только 2-алкил-4-пиперазинометил-4-бутанолиды IV—VI, но и 1,4-бис-2'-алкил-4'-бутанолидометил)пиперазины VII—IX.

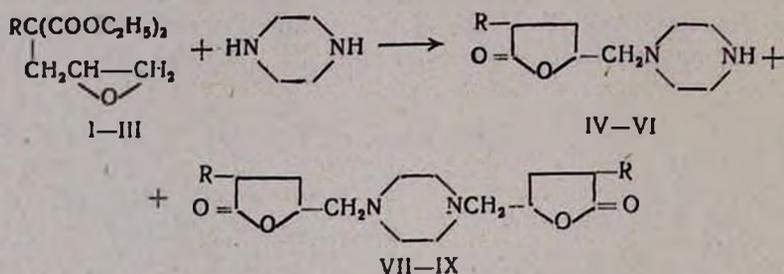
Бутанолиды IV—VI—кристаллические вещества с определенной точкой плавления, хорошо растворимые в спирте, ацетоне, эфире, бензоле, четыреххлористом углероде, плохо—в гексане, не растворимые в воде, ксилоле, петролейном эфире.

Соединения VII—IX представляют собой блестящие белые кристаллы, хорошо растворимые в хлороформе, диметилформамиде, плохо—в спирте, ацетоне, не растворимые в воде, эфире.

Выходы соединений IV—IX высокие при соотношении реагентов оксид : пиперазин 2 : 1.

Структуры бутанолидов подтверждены физико-химическими константами, данными элементного, ИК и ПМР спектральных анализов.

Чистота соединений IV—IX проверена ТСХ на окиси алюминия в системе гексан—ацетон (2 : 1) с проявлением параами иода. Они охарактеризованы в виде пикратов, а соединения VII—IX охарактеризованы также в виде гидрохлоридов.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИКС-22, а ПМР спектры — на "Hitachi—Perkin—Elmer R-20B".

Синтез алкилглицидилмалоновых эфиров описан ранее [3, 4].

Бутанолиды IV—VI и VII—IX. Смесь алкилглицидилмалонового эфира (2 моля) и пиперазингексагидрата (1 моль) нагревают на масляной бане 10 ч при 160—170°. Затем образовавшуюся кристаллическую массу растворяют в эфире. Основную массу кристаллов, не растворившуюся в эфире, отделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из спирта (VII—IX).

Из фильтрата отгоняют растворитель, оставшуюся вязкую массу оставляют на сутки при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы (IV—VI) перекристаллизовывают из гексана.

Таблица 1

Бутанолиды IV—IX

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f (гексан—ацетон, 2:1)
				C	H	N	C	H	N	
IV	C ₃ H ₇	38	130	64,90	9,70	11,90	65,00	10,00	11,67	0,47
V	C ₅ H ₁₁	35	108	66,20	10,20	10,95	66,14	10,23	11,02	0,48
VI	C ₇ H ₁₅	37	128	67,30	10,50	10,00	67,16	10,44	10,44	0,58
VII	C ₄ H ₉	60	183	66,80	9,90	7,30	67,00	9,64	7,11	0,47
VIII	C ₅ H ₁₁	57	178	67,90	9,70	6,90	67,64	9,80	6,86	0,48
IX	C ₇ H ₁₅	63	163	68,30	10,40	6,71	68,24	9,35	6,64	0,49

Физико-химические константы и данные анализов соединений IV—IX приведены в табл. 1, а данные пикратов и гидрохлоридов—в табл. 2.

Таблица 2

Соли соединений IV—IX

Соединение	Пикраты IV—IX				Гидрохлориды VII—IX		
	R	т. пл., °C	N, %		т. пл., °C	Cl, %	
			найдено	вычислено		найдено	вычислено
IV	C ₄ H ₉	202	14,50	14,98	—	—	—
V	C ₅ H ₁₁	195	14,10	14,49	—	—	—
VI	C ₆ H ₁₃	203	14,10	14,09	—	—	—
VII	C ₄ H ₉	218	13,50	13,14	232	14,89	15,20
VIII	C ₅ H ₁₁	216	13,31	12,93	240	14,25	14,76
IX	C ₆ H ₁₃	212	13,12	10,73	244	14,01	14,34

В ИК спектре соединений IV—IX были обнаружены характерные частоты для лактонного карбонила (1770 см⁻¹). В ПМР спектре были обнаружены сигналы 1,25 м (CH₃), 2,1 м (CH₂ в лактоне), 1,5 сл. м. (CH в лактоне), 2,8 к (CH₂), 3,7 м. д. т. (NCH₂).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Г. Б. Амбарцумян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
2. Э. Г. Месропян, Э. В. Мартиросян, Г. Б. Амбарцумян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 36, 396 (1983).
3. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).
4. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 713 (1970).

Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 201—204 (1985 г.)

УДК 542.944.7 : 547.313.2 : 547.539.141

ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ
МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

IV. ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ
ЭТИЛЕНА И СТИРОЛА

К. Н. БАБАЯН, Л. С. АВАКЯН, Р. Г. КАРАПЕТАН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 I 1984

Ранее [1—3] было сообщено о дегаллоидировании насыщенных и ненасыщенных соединений в водной среде цинком с использованием ка-