

1. Пат. США № 963057, РЖХ, 16Н, 67П1981.
2. Т. И. Орлова, В. О. Лукашевич, Хим. пром., 1954, 213.
3. F. Chick, N. T. Wiltmore, J. Chem. Soc., 97, 1992 (1910).
4. Пат. ФРГ, № P31016502, РЖХ, 13Н, 57П 1983.
5. B. P. Willson, J. Org. Chem., 28, 314 (1963).
6. L. Claisen, K. Meyer, Ber., 35, 583 (1902).
7. P. B. Russell, J. Am. Chem. Soc., 72, 1853 (1850).
8. Z. Bukar, J. Šelenda, Coll. Czech. Chem. Com., 31, 3315 (1966).
9. Г. О. Торосян, Г. Г. Геклян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 18, 1628 (1982).

Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 191—199 (1985 г.)

УДК 547.533+547.7431+547.811

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИМЕТИЛ-5-БЕНЗИЛТЕТРАГИДРОПИРАН-4-ОНА

Н. С. АРУТЮНЯН, Л. А. АКОПЯН, А. О. ТОСУНЯН,
Г. Х. ГРИГОРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 24 II 1984

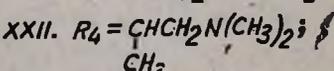
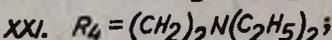
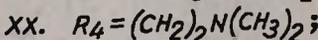
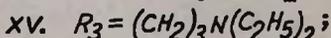
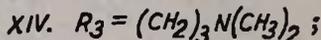
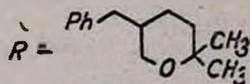
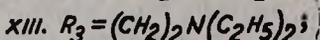
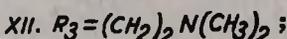
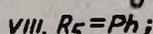
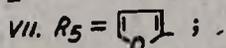
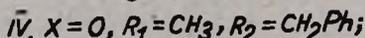
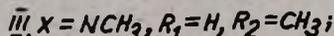
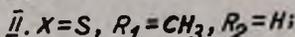
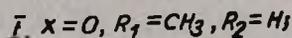
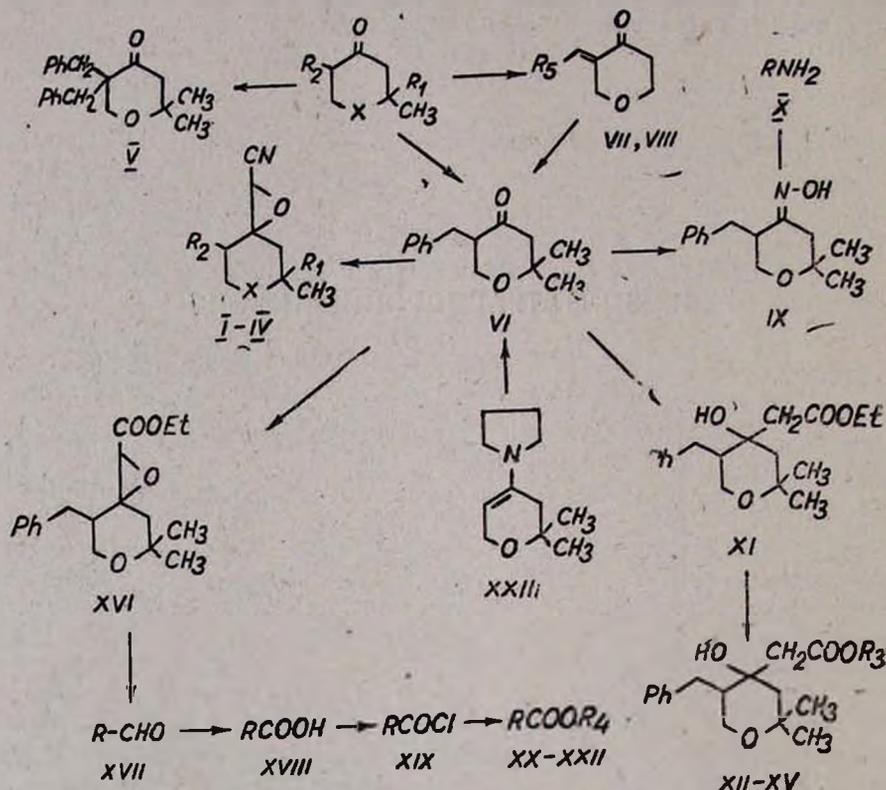
Синтезированы 4-глицидонитрилы N,O,S-содержащих шестичленных гетероциклов. Взаимодействием бензилхлорида с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном получены α -ди- и моноалкилированные продукты. Изучены дальнейшие превращения 2,2-диметил-5-бензилтетрагидропиран-4-она.

Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

Известно, что хлорацетонитрил конденсируется с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном в присутствии алкоголята натрия, образуя труднорастворимую смесь глицидонитрила и иминоэфира. В присутствии же трет. бутилата калия авторы работы [1] получили чистые глицидонитрилы N, O,S-содержащих шестичленных гетероциклов с выходами не выше 37%.

В работе [2] сообщено о возможности применения триэтилбензиламинийхлорида (ТБАХ) в качестве катализатора при получении глицидонитрилов. Нами показано, что хлорацетонитрил в присутствии ТБАХ конденсируется с 2,2-диметилтетрагидропиран(тиопиран)-4-оном, 1,2,5-триметил-4-пиперидоном и 2,2-диметил-5-бензилтетрагидропиран-4-оном, образуя соответствующие 4-глицидонитрилы I—IV с 50—70% выходами. Преимущество этого способа получения глицидонитрилов по сравнению с описанным в [1] заключается в более высоких выходах продуктов и меньшем времени реакции (0,5 ч). Установлено, что в тех же условиях бензилхлорид реагирует с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном с образованием в зависимости от соотношения реагентов продуктов ди- (V) или моно- α -алкилирования (VI). Конденсацией 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она с фурфуролом получен 2,2-диметил-5-фурфурилендтетрагидропиран-4-он (VII), а с бензальдегидом—2,2-диметил-5-бензили-

дентетрагидропиран-4-он (VIII). Последний в присутствии платинового катализатора в спирте восстановлен в указанный продукт моноалкилирования VI. К этому же продукту приводит алкилирование енамина XXIII [3] бензилхлоридом. При взаимодействии эквимолярных количеств 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (A) и бензилхлорида в условиях реакции Дарзана с использованием трет. бутилата калия в трет. бутиловом спирте получается продукт диалкилирования V.



В настоящей статье исследован также ряд превращений кетона VI. Так, из него синтезирован оксим IX, который восстановлением с помощью АГЛ переведен в 2,2-диметил-5-бензил-4-аминотетрагидропиран (X). Кетон VI взаимодействием с бромуксусным эфиром по реакции Реформатского превращен в эфир оксикислоты XI, гидролизованный в

натриевую соль, из которой синтезированы аминоэфиры XII—XV. Конденсацией VI с хлоруксусным эфиром в условиях реакции Дарзана синтезирован глицидный эфир XVI, который при гидролизе и последующем подкислении образует соответствующую кислоту, легко декарбоксилирующуюся в 2,2-диметил-5-бензил-4-формилтетрагидропиран (XVII) [4]. Последний легко окисляется перманганатом калия в карбоновую кислоту XVIII, исходя из которой получены хлорангидрид XIX и аминоэфиры XX—XXII. Полученные аминоэфиры проявляют слабую спазмолитическую активность, а аминоэфир XIV обладает слабым адренолитическим и спазмолитическим действием.

Исследования, проведенные в лаборатории коронарной недостаточности, показали, что аминоэфир XX в дозе 0,1 мг/кг увеличивает коронарный кровоток в среднем на 50—60% по сравнению с исходным уровнем.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 с призмами NaCl. Спектры ПМР (в δ шкале) измерены на приборе «Varian T-60» с CDCl_3 и CCl_4 . Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320. 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 160—200°. Газ-носитель—азот, 0,9—1,2 л/ч.

5,5-Диметил-2-циано-1,6-диоксаспиро(2,5)октан (I). К смеси 140,8 г (1,1 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (А), 200 мл 50% водного раствора едкого натра и 3,3 г ТБАХ при перемешивании и охлаждении ледяной водой прикапывают 76 г (1 моль) хлорацетонитрила при 15—20°. Перемешивание продолжают еще 0,5 ч. Продукт экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сульфатом магния. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1). Аналогично получены остальные глицидонитрилы (II—IV), константы которых приведены в табл. 1.

2,2-Диметил-5,5-добензилтетрагидропиран-4-он (V). а) К смеси 56,4 г (0,44 моля) А, 80 мл 50% водного раствора едкого натра и 1,3 г ТБАХ при перемешивании и охлаждении водой прикапывают 60 г (0,44 моля) бензилхлорида при 15—18°. Перемешивание продолжают еще 5 ч, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сернистым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 50 г (37%) V. Т. кип. 178—182°/2 мм. Продукт после перегонки кристаллизуется, т. пл. 75° (из октана). Найдено %: С 81,63; Н 7,72. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено %: С 81,78; Н 7,84. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1615 (С=С аром.), 1720 (СО). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,20с (10Н, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 3,60с (2Н, 6— CH_2), 3,00 (4Н, АВ, CH_2 бензильный), 2,40с (2Н, 3— CH_2), 1,00с (6Н, 2— CH_3). Масс-спектр: (M^+ 308).

б) К 130 мл трет. бутилового спирта в токе сухого азота при перемешивании небольшими кусочками добавляют 5,5 г (0,14 г-ат). калия. После получения алкоголята калия при комнатной температуре прика-

Глицидонитрилы I—IV

Таблица 1

Соедине- ние	X	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм.к	n _D ²⁰	Найдено, %				Вычислено, %			
							C	H	N	S	C	H	N	S
I	O	CH ₃	H	70	88—91/3	1,4645	64,50	7,60	8,47		64,64	7,84	8,38	
II	S	CH ₃	H	50	109/2	1,5050	59,00	7,28	7,50	17,25	58,98	7,15	7,64	17,49
III	CH ₃ N	H	CH ₃	60	93—95/2	1,4755	66,47	9,16	15,70		66,60	8,95	15,54	
IV	O	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	50	154—157/2	взякая жидкость	74,35	7,60	5,28		74,68	7,44	5,44	

пывают смесь, приготовленную из 19,1 г (0,15 моля) бензилхлорида и 19,20 г (0,15 моля) А, поддерживая температуру 18—22°. Перемешивание продолжают еще 1,5 ч, трет. бутиловый спирт отгоняют, оставшуюся массу растворяют в 25—30 мл воды, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 18,8 г (41%) V. Т. кип. 175—178°/2 мм. После перегонки продукт кристаллизуется, т. пл. 75° (из октана). Спектры ПМР соединения V, полученного обоими методами, идентичны.

2,2-Диметил-5-бензилтетрагидропиран-4-он (VI). а) Аналогично V по а) из 128 г (1 моль) А, 80 мл 50% водного раствора едкого натра, 2 г ТБАХ и 30 г (0,23 моля) бензилхлорида получают 28,5 г (57%) VI. Т. кип. 131—134°/2 мм. Вязкая жидкость. Найдено %: С 77,20; Н 8,18. $C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 77,02; Н 8,31. ДНФГ, т. пл. 182° (из спирта). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720 (СО), 1610, 1590 (С=С аром.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7 с (5Н, C_6H_5), 4,00—2,46 м (5Н, 5-СН, CH_2 -бенз., 6- CH_2), 2,20 с (2Н, 3- CH_2), 1,2 с (3Н, 2 CH_3), 1,0 с (3Н, 2- CH_3 , а). Масс-спектр: M^+ 218.

б) В утку для гидрирования помещают 10,8 г (0,05 моля) VII, 60 мл абс. этанола, 0,1 г катализатора Адамса и при встряхивании пропускают водород. После поглощения рассчитанного количества водорода (6 ч) гидрирование прекращают, катализатор отфильтровывают и продукт отделяют перегонкой. Получают 8,8 г (81%) VI. Т. кип. 141—143°/3 мм. Спектры ПМР соединения VI, полученного обоими методами, идентичны.

в) Смесь 23 г (0,12 моля) пирролидинового енамина XXIII [3] и 15,2 г (0,12 моля) бензилхлорида нагревают при перемешивании 13 ч при 75—80°. Охлаждают и выливают на колотый лед. Экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,6 г (40%) VI. Т. кип. 126—128°/2 мм. По данным ГЖХ и ПМР, вещество идентично пирану VI, полученному по методам а и б.

2,2-Диметил-5-фурфуридилентетрагидропиран-4-он (VII). К смеси 180 г (1,3 моля) А, 40 г (0,41 моля) фурфуурола медленно при охлаждении и перемешивании прикапывают 12 мл 10% водного раствора едкого натра. Реагенты смешивают друг с другом так, чтобы температура смеси поддерживалась 25—30°. После прибавления всей щелочи смесь перемешивают 4,5 ч при комнатной температуре. Затем к реакционной массе прибавляют разбавленную соляную кислоту до кислой реакции. Экстрагируют эфиром, промывают водой и после высушивания над сульфатом магния перегоняют. Получают 83 г (98%) VII. Т. кип. 110/1 мм. Продукт после перегонки кристаллизуется, т. пл. 75°. Найдено %: С 70,00; Н 7,00. $C_{12}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 69,88; Н 6,84. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (СО), 1610, 1590 (С=С). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,60—6,40 м (4Н, C_4H_3O , =СН), 4,80 с (2Н, 6 CH_2), 2,40 с (2Н, 3 CH_2), 1,20 с (6Н, 2 CH_3). Масс-спектр: M^+ 206.

2,2-Диметил-5-бензилтетрагидропиран-4-он (VIII). Аналогично из 177 г (1,5 моля) А, 53 г (0,5 моля) свежеперегнанного бензальдегида,

12 мл 10% водного раствора едкого натра получают 92 г (85%) VIII. Т. кип. 138—140°/1 мм. Вязкая жидкость. Найдено %: С 77,74; Н 7,45. ДНФГ, т. пл. 180° (из спирта). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1610 (С=С аром.), 1680 (С=С), 1720 (СО). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,20—7,00 м (6Н, С₆Н₅, =СН); 4,60 д (2Н, $J = 2$ Гц, 6-СН₂), 2,40 с (2Н, 3-СН₂), 1,20 с (6Н, 2СН₂). Масс-спектр: M^+ 216.

Оксим 2,2-диметил-5-бензилтетрагидропиран-4-она (IX). К смеси 21,8 г (0,1 моля) VI, 11,2 г (0,16 моля) солянокислого гидроксилamina, 35 мл 95% этанола и 7 мл воды при перемешивании добавляют небольшие порциями 28 г (0,5 моля) измельченного едкого кали. Смесь кипятят 5 мин, удаляют растворитель, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 16 г (68%) оксима IX. Т. кип. 160—163°/2 мм. Вязкая жидкость. Найдено %: С 72,10; Н 8,36; N 5,95. С₁₄Н₁₉NO₂. Вычислено %: С 71,30; Н 7,65; N 5,64. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590 (С=N), 3300—3500 (ОН).

2,2-Диметил-5-бензил-4-аминотетрагидропиран (X). К раствору 5,2 г (0,13 моля) АГЛ в 130 мл сухого эфира по каплям прибавляют раствор 16 г (0,068 моля) IX в 30 мл сухого эфира с такой скоростью, чтобы масса непрерывно кипела. Затем реакцию смесь кипятят еще 3,5 ч, охлаждают смесью льда с солью и последовательно добавляют 5 мл воды, 5 мл 15% раствора едкого натра и 15 мл воды. Осадок отфильтровывают, несколько раз промывают эфиром. Эфирные вытяжки соединяют, сушат над сульфатом магния и после упаривания остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,6 г (45%) X. Т. кип. 123—125°/1 мм, n_D^{20} 1,5010. Найдено %: С 76,50; Н 9,78; N 6,55. С₁₄Н₂₁NO. Вычислено %: С 76,67; Н 9,65; N 6,38. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1585, 1615 (С=С аром.), 3300 (NH₂).

Этиловый эфир β -(4-окси-2,2-диметил-5-бензилтетрагидропиранил-4)уксусной кислоты (XI). К 6,4 г (0,1 г-ат) цинковых стружек при перемешивании добавляют 10—15 мл раствора, приготовленного из 14,8 г (0,088 моля) этилового эфира бромуксусной кислоты, 60 мл сухого бензола, 30 мл сухого эфира и 19,2 г (0,088 моля) VI, и содержимое колбы нагревают до тех пор, пока начнется реакция. Остальную часть раствора прикапывают с такой скоростью, чтобы жидкость слабо кипела. Кипячение продолжают еще 1,5 ч при 60—65°. Смесь охлаждают, обрабатывают 20% серной кислотой до кислой реакции. Экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 22,8 г (80%) оксифира XI. Т. кип. 165—168°/1 мм, n_D^{20} 1,5070. Найдено %: С 71,10; Н 9,00. С₁₉Н₂₉O₄. Вычислено %: С 71,21; Н 8,80; ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1620 (С=С аром.), 1735 (СО), 3500 (ОН).

Аминоэфиры β -(4-окси-2,2-диметил-5-бензилтетрагидропиранил-4)уксусной кислоты (XII—XV). Смесь эквимольных количеств натревой соли оксикислоты XI и соответствующего аминоклорида в диметилформамиде нагревают при перемешивании 8 ч при 110°. Отгоняют растворитель, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сульфатом маг-

ния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые константы аминокэфиров XII—XV приведены в табл. 2.

Таблица 2

Аминокэфиры XII—XV

Соединение	R ₃	Выход, %	Т. кип., °С/2 мм	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. оксалата, °С
				С	Н	N	С	Н	N	
XII	(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	63	205—208	68,5	8,66	4,20	68,73	8,94	4,00	65
XIII	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	56	215	70,13	9,10	3,50	69,99	9,34	3,71	73
XIV	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	60	209—210	69,60	9,35	4,00	69,38	9,15	3,85	гигр.
XV	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	58	215—217	70,7	9,80	3,25	70,55	9,52	3,57	178

Этиловый эфир 5,5-диметил-8-бензил-1,6-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты (XVI). К суспензии 5,1 г (0,22 г-ат) мелкоизмельченного натрия в 80 мл толуола добавляют 10—15 мл смеси, приготовленной из 49 г (0,22 моля) пирона VI и 26 г (0,22 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты. После появления желтой окраски реакцию смесь при перемешивании охлаждают и прикапывают остальную часть смеси с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°. Перемешивание продолжают еще 2 ч, промывают водой, экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым магнием и после отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 35 г (53%) глицидозэфира XVI. Т. кип. 165—169°/1 мм. Вязкая жидкость. Найдено %: С 71,24; Н 8,00. С₁₈H₂₄O₄. Вычислено %: С 71,02; Н 7,94. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1260—1270 (эпокс. кольцо), 1720 (СО).

2,2-Диметил-5-бензил-4-формилтетрагидропиран (XVII). Смесь 30 г (0,1 моля) глицидозэфира XVI и эквимолярного количества 20% водного раствора едкого натра перемешивают при 50° до тех пор, пока реакционная смесь не станет гомогенной (примерно 0,5 ч). Затем охлаждают, экстрагируют эфиром, из водного слоя упаривают воду, остаток оставляют на ночь в вакуум-эксикаторе. Выход соли 25 г (85%). Полученную соль вносят в смесь 9 мл конц. соляной кислоты и 48 мл воды. Смесь слегка нагревают, при этом начинает выделяться двуокись углерода и выпадает масло. Затем реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане 1,5 ч. По охлаждении выпавшее масло экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сернокислым магнием и после отгонки эфира альдегид перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 141—143°/3 мм. Выход XVII 10,2 г (52%), n_D^{20} 1,5080. Найдено %: С 77,80; Н 8,43. С₁₆H₂₀O₂. Вычислено %: С 77,55; Н 8,67. ДНФГ, т. пл. 156° (из спирта). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620, 1600 (С=С аром.), 1740 (С=О), 2730 (СН альд.). Спектр ПМР, δ , м. д.: 9,20 д (1Н, J=2 Гц, СН-альд.), 6,80 с (5Н, С₆H₅), 1,00 с [6Н, (СН₃)₂]. Масс-спектр: M⁺ 232.

2,2-Диметил-5-бензилтетрагидропиран-4-карбоновая кислота (XVIII). 10 г (0,04 моля) XVII смешивают с 100 мл воды и при перемешивании и температуре не выше 30° порциями по 1—1,5 г прибавляют 7 г

(0,044 моля) перманганата калия. Отфильтровывают двуокись марганца, осадок промывают теплой водой, водный раствор присоединяют к основному фильтрату и отгоняют 2/3 воды, оставшуюся массу подкисляют эквимольным количеством соляной кислоты (1:1), экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,6 г (81%) кислоты XVIII. Т. кип. 187°/1 мм. Продукт после перегонки кристаллизуется. Т. пл. 90°. Найдено %: С 72,24; Н 8,14. $C_{15}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 72,55; Н 8,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610, 1590 (C=C аром.), 1725 (C=O). 3440 (ОН). Спектр ПМР, δ , м. д.: 11,7 с (1Н, $COOH$), 7,20 с (5Н, C_6H_5), 1,20 с (6Н, $2CH_3$).

Хлорангидрид 2,2-диметил-5-бензилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XIX). Смесь 14 г (0,056 моля) кислоты XVIII, 9,6 г (0,08 моля) хлористого тионила и 80 мл сухого бензола при перемешивании нагревают 6 ч при 67—70°. Отгоняют растворитель, избыток хлористого тионила и остаток перегоняют в вакууме. Получают 13,2 г (78%) хлорангидрида XIX. Т. кип. 142°/2 мм. Вязкая жидкость. Найдено %: С 59,44; Н 6,21; Cl 23,20. $C_{15}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: С 59,61; Н 6,33; Cl 23,46. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610, 1590 (C=C аром.), 1720 (CO).

Аминоэфиры 2,2-диметил-5-бензилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XX—XXII). К раствору 0,02 моля хлорангидрида XIX в 25 мл абс. бензола прибавляют эквимольное количество соответствующего аминспирта и смесь перемешивают 6 ч при 65—70°. Реакционную массу охлаждают, обрабатывают конц. раствором поташа, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые константы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Аминоэфиры XX—XXII

Соединение	R_4	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. оксалата (гидрохлорида), °С
				С	Н	N	С	Н	N	
XX	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	85	178—181/2	71,30	9,32	4,21	71,44	9,15	4,38	104
XXI	$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	77	187—190/2	72,15	9,27	4,20	72,58	9,57	4,03	(62)
XXII	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$ CH_3	62	182—184/1	72,20	9,15	4,20	72,03	9,36	4,19	гнгр.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ -5-ԲԵՆԶԻԼՏԵԿՐԱԴԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ՕՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Լ. Հ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ, Գ. Խ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ
և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նկարագրված է N,C,S-պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ 4-գլի-
յիդոնիտրիլների սինթեզի պրեպարատիվ եղանակ, ինչպես նաև 5-դիբրոմ
դիբենզիլ և բենզիլ տեղակալված ալկիլտետրահիդրոպիրանների ստացման նոր

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.