

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ  
2-АЛКИЛТЕТРАГИДРОТИОПИРАН-4-КАРБАЛЬДЕГИДОВ

А. П. ЕНГОЯН, Р. А. КУРОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

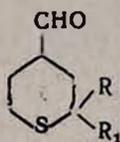
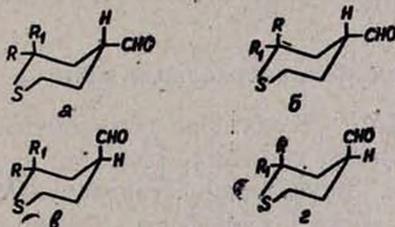
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 I 1987

Установлено, что если во втором положении тетрагидротиопиранового цикла находятся два алкильных радикала, то альдегидная группа занимает экваториальное положение. Если указанные алкильные группы не одинаковы, то тетрагидротиопиран-4-карбальдегиды получают в двух диастереомерных формах. В случаях 2-метилзамещенного тетрагидротиопиран-4-карбальдегида в *цис*-изомере оба заместителя (метильная и формильная группы) занимают экваториальное положение, а в *транс*-изомере формильная группа занимает аксиальное положение.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Ранее нами сообщалось о синтезе тетрагидротиопиран-4-карбальдегидов [1, 2], содержащих во втором положении гетероциклического кольца один или два алкильных заместителя. Естественно, что за счет заместителей и альдегидной группы они должны существовать в геометрически изомерных формах. Поэтому нами изучено пространственное строение синтезированных альдегидов с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

I.  $R=R_1=\text{CH}_3$ ; II.  $R=\text{CH}_3$ ,  $R_1=\text{C}_2\text{H}_5$ ; III.  $R=\text{H}$ ,  $R_1=\text{C}_2\text{H}_5$ 

В спектре ПМР альдегида I протон при  $\text{C}_4$  взаимодействует с протонами соседних атомов углерода  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_5$  с константами спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $J=11,6$ ;  $2,8$  и  $11,6$ ;  $3,0$  Гц, которые соответствуют аксиально-аксиальному и аксиально-экваториальному взаимодействию 4-Н с протонами  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_5$ . Эти данные однозначно доказывают, что альдегидная группа в экваториальном положении и пространственное строение молекулы описываются структурой I. В случае 2-метил-2-этилтетрагидротиопиран-4-карбальдегида (II) резонансные поглоще-

ния альдегидного протона в ПМР спектре (9,59 м. д.) и карбонильного углерода в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектре (202, 84) практически совпадают с соответствующими величинами для альдегида I (9,58 и 202,65 м. д., табл.). Следовательно, в данном случае альдегидная группа также находится в экваториальном положении. Вместе с тем в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектре альдегида II наблюдается два набора сигналов от всех углеродных атомов, связанные с различным расположением метильной и этильной групп при  $\text{C}_2$ , т. е. альдегид II получается в виде смеси двух диастереомеров а и б. В спектре ПМР 2-метилтетрагидропиран-4-карбальдегида (III) наблюдаются два резонансных поглощения от протона альдегидной группы при 9,59 и 9,70 м. д., относящиеся, соответственно, к экваториальному и аксиальному расположению альдегидной группы. Для протона второго положения тетрагидропиранового цикла в спектре ПМР найдена КССВ с протонами третьего положения  $J=10,8$  и  $2,8$  Гц, соответствующая аксиально-аксиальному и аксиально-экваториальному взаимодействию. Следовательно, метильная группа при  $\text{C}_2$  находится в экваториальном положении и поэтому альдегид III представляет собой смесь двух изомеров типа в и г.

Таблица

Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  2-алкил(2,2-диалкил)тетрагидропиран-4-карбальдегидов (I—III) (д, м. д.)

Изомер	R	R <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C=O	2-R
а	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	39,32	26,68	46,19	25,02	40,71	202,65	31,51 26,86
а и б	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	42,78 43,26	26,66 27,33	45,64 45,96	24,59 24,67	38,73 38,94	202,84	23,83 CH <sub>3</sub> 27,30 29,87 36,85 CH <sub>2</sub> 7,92 8,71 CH <sub>3</sub>
а и г	H	CH <sub>3</sub>	36,94 33,24	28,63 25,90	50,60 46,13	26,67 24,97	36,00 34,41	202,77	21,56 21,36

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  сняты на спектрометре XL-200 (200 МГц) фирмы «Вариан». Значения химических сдвигов приведены в миллионных долях ( $\sigma$ -шкала). Внутренний стандарт—ТМС в случае  $^{13}\text{C}$ —ГМДС. Растворитель—дейтерохлороформ. Синтез исследуемых альдегидов описан в работах [1, 2].

ԴԻԱՍՏԵՐԵՆՏԵՐԱՑԻՆ 2-ԱԼԿԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՔԻՈՊԻՐԱՆ-4-ԿԱՐԲԱԼԴԵԻԴՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Փ. ՆԻՅՈՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ Ե Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ եթե տետրահիդրոթիոպիրանի օղակի երկրորդ դիրքերում գտնվում են երկու ակիլային տեղակալիչներ, ապա ակտեհիդային

խումբը էվկատորիալ վիճակում է: Եթե նշված ալիլալիս խմբերը տարբեր են, ապա տետրահիդրոթիոպիրան-4-կարբալդեհիդները ստացվում են երկու դիաստերեոմեր ձևերով: 2-Մեթիլտեղակալված տետրահիդրոթիոպիրան-4-կարբալդեհիդի ցիս իզոմերի մեջ երկու տեղակալիչները (մեթիլալիս և ալդեհիդալիս խմբերը) գտնվում են էվկատորիալ վիճակում, իսկ տրանս իզոմերի մեջ ալդեհիդալիս խումբը աքսիալ վիճակում է:

## THE STERIC STRUCTURE OF THE DIASTEREOMERIC 2-ALKYLTETRAHYDROTHIOPYRAN-4-CARBALDEHYDES

A. P. YENGOYAN, R. H. KUROYAN and S. H. VARDANIAN

It has been shown that in the case of two alkyl substituents in the second position of tetrahydrothiopyran ring, aldehyde group takes up an equatorial position, and besides, if these alkyl groups diverge two diastereomeric tetrahydrothiopyran-4-carbaldehydes are present. The two substituents (methyl and aldehyde groups) in *cis*-isomers of 2-methyl-substituted tetrahydrothiopyran-4-carbaldehyde takes up the equatorial position whereas aldehyde group in *trans*-isomer holds the axial position.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Минасян С. А., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 516.
2. Куроян Р. А., Сихчян Г. М., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 360.

Армянский химический журнал, т. 40, № 9, стр. 563—569 (1987 г.)

УДК 547.552.2

## СИНТЕЗ 1-ФЕНЭТИЛ-2-МЕТИЛ- И 1-МЕТИЛ-2-ФЕНЭТИЛ-4-(N-ПРОПИОНИЛАНИЛИНО)ГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИНОВ

Р. С. ВАРТАНЯН, А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН, А. Х. ХАНАМИРЯН,  
А. А. КАРАПЕТЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

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

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова.  
АН СССР, Москва

Поступило 5 VI 1987

Осуществлен синтез 1-фенэтил-2-метил- и 1-метил-2-фенэтил-4-(N-пропиониланилино)гексагидропиридазинов исходя из 1,2-диэтоксикарбонил-4-метокси-1,2,3,6-тетрагидропиридазина. Проведено рентгеноструктурное исследование 1-этоксикарбонил-4-метокси-1,2,3,6-тетрагидропиридазина.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылки 2.

Как известно, одним из наиболее мощных анальгетиков, применяемых в настоящее время в медицинской практике, является фентанил—1-(2'-фенэтил)-4-пропиониланилинопиперидин. С целью поиска новых