

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

XXI. О ВЛИЯНИИ НИТРОГРУППЫ НА НАПРАВЛЕНИЕ  
ДИССОЦИАТИВНОГО РАСПАДА ГИДРОХЛОРИДОВ  
1-(4'-АЛКОКСИ-3'-НИТРОБЕНЗИЛ)-2-ХЛОРМЕТИЛИМИДАЗОЛОВМ. А. ИРАДЯН, Н. С. ИРАДЯН, В. С. МИРЗОЯН,  
Г. А. ДАРБИНЯН и С. С. ВАСИЛЯНИнститут тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 XII 1986

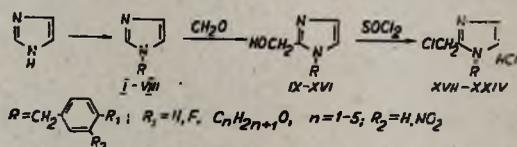
Синтезированы гидрохлориды замещенных 1-бензил-2-хлорметилимидазолов и изучены их масс-спектры. Показано, что при диссоциативной ионизации гидрохлоридов 1-нитробензил- и 1-(4'-алкокси-3'-нитробензил)-2-хлорметилимидазолов происходит миграция хлора хлорметильной группы к бензильному радикалу, зависящая от наличия нитрогруппы в бензильном заместителе и температуры. Исследованы мутагенные и антиаритмические свойства полученных соединений.

Табл. 2, библиографические ссылки 5.

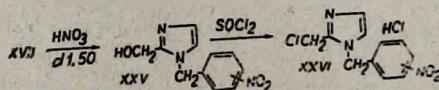
В масс-спектрометрии часто встречаются распады, включающие миграцию атомов водорода, галогена, метильной группы, фенильного радикала от одной части молекулы к другой. Известна скелетная перегруппировка с внутримолекулярным замещением в ароматическом ядре [1]. Для  $\gamma$ -фенилпропилбромиды она протекает с миграцией атома брома в бензольное кольцо и элиминированием этилена [2].

В представленной работе показано, что при диссоциативной ионизации гидрохлоридов 1-бензил-2-хлорметилимидазолов, содержащих нитрогруппу в бензильном заместителе, происходит миграция хлора к бензильному радикалу.

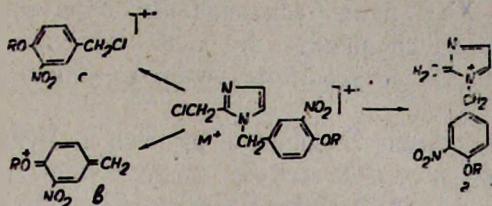
Соединения XVII—XXIV получены гидроксиметилированием соответствующих 1-бензилимидазолов формальдегидом с последующим замещением гидроксигруппы на хлор по схеме.



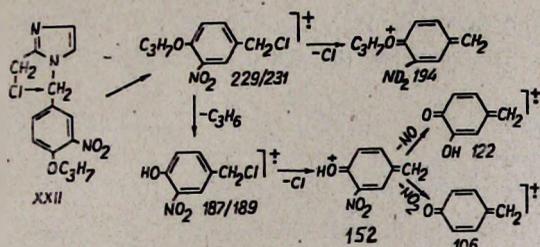
Для синтеза 1-(4'-нитробензил)-2-хлорметилимидазола гидрохлорид XVII нитровали смесью азотной (d 1,50) и серной кислот. В этих условиях нитрогруппа вступает в бензольное кольцо и, возможно, образуется смесь моонитрозамещенных изомеров. 2-Гидроксиметилимидазол XXV хлористым тионилем переведен в соединение XXVI.



В масс-спектрах гидрохлоридов 1-(4'-алкокси-3'-нитробензил)-2-хлорметилимидазолов XX—XXIV пик молекулярного иона имеет небольшую интенсивность. Максимальным в спектрах является пик иона *в*.



Особенностью масс-спектров соединений XX—XXIV является наличие пика перегруппировочного иона *с*, образование которого из  $M^+$  зависит от температуры. При 140—150° распад  $M^+$  протекает в основном в сторону образования ионов *а* и *в*. Пик перегруппировочного иона *с* при этом имеет небольшую интенсивность. При повышении температуры на 10—15° пик молекулярного иона исчезает, а интенсивность перегруппировочного иона *с* возрастает и в масс-спектре присутствуют только пики ионов, характерные для распада иона *с*. В случае 3-нитро-4-пропоксибензильного производного XXII пики молекулярного иона и иона *а* отсутствуют. Масс-спектр полностью соответствует распаду иона *с*.



В масс-спектрах соединений XVII—XIX ( $R^1 = \text{H, F, CH}_3\text{O, R}^2 = \text{H}$ ) пик перегруппировочного иона типа *с* отсутствует. В отличие от соединений XVII—XIX в масс-спектре нитробензильного производного XXVI, подобно спектру XXII, присутствуют пик перегруппировочного иона *с* с массовым числом 171/173 и пики ионов его дальнейшего распада.

Масс-спектры синтезированных соединений приведены в табл. 1. Гидрохлорид XXII переведен в основание. Масс-спектр полученного 1-(3'-нитро-4'-пропоксибензил)-2-хлорметилимидазола (XXVII) идентичен с масс-спектром его гидрохлорида.

Из полученных результатов следует, что при диссоциативной ионизации гидрохлоридов 1-бензил-2-хлорметилимидазолов происходит миграция хлора хлорметильной группы к бензильному радикалу, которая зависит от наличия нитрогруппы в бензильном заместителе и температуры.

В масс-спектрах оснований и гидрохлоридов 1-(4'-метоксибензил)- и 1-[4'-метокси(пропокси)-3'-нитробензил]-2-гидроксиимидазолов XI, XII, XIV вышеописанная перегруппировка не наблюдается.

Для гидрохлоридов 1-бензил-2-хлорметилимидазолов XVII—XXIV, XXVI приводятся две точки плавления. После расплавления при повторном нагревании соединения уже имеют температуру плавления на 60—70° выше первоначальной. Сняты ИК, УФ и ПМР спектры гидрохлоридов XVII, XXII и их расплавленных образцов. Аналогичность спектров позволяет предположить, что двойные точки плавления в этих соединениях являются результатом перехода одной кристаллической модификации в другую.

Генетическое действие соединений изучено на ауксотрофных штаммах *Escherichia coli* P-678 thr<sup>-</sup> и *Actinomyces rimosus* 222 lys, методом доза-эффект [3]. Выявлено, что умеренную мутагенную активность проявляют 2-гидроксиметилимидазолы X—XVI. Установлено также, что на экспериментальной модели аритмии [4] соединения X—XXIV в дозе 2,5—5 мг/кг не обладают противоаритмическим действием. Большинство изученных гидрохлоридов проявляет слабовыраженный кратковременный гипотензивный эффект.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord—75—JR» в вазелиновом масле, УФ спектры—на «Specord UV-VIS», ПМР спектры—на спектрометре «Varian—T-60» (внутренний эталон—ТМС), масс спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре на 30—40° ниже первоначальной температуры плавления вещества. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV 254» в системе растворителей *n*-бутанол—уксусная кислота—вода 4 : 1 : 5.

*1-Бензилимидазолы (I—VIII)*. В 50 мл жидкого аммиака (охлаждение смесью сухого льда и ацетона) растворяют 6,8 г (0,1 моля) имидазола и при перемешивании вносят 2,3 г (0,1 г-ат) натрия в течение 10 мин. Затем прибавляют 0,11 моля соответствующего бензилхлорида, растворенного в 20 мл диметилформаида, и продолжают перемешивание в течение 2 ч. Охлаждение снимают и оставляют на ночь. К смеси добавляют воду, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанол-вода 1 : 1. Соединения II, VII, VIII—маслообразные вещества (табл. 2). Т. пл. I 70—72° совпадает с данными работы [5].

*Замещенные 1-бензил-2-гидроксиметилимидазолы IX—XVI*. Смесью 0,04 моля соединений I—VIII и 10,5 г формалина нагревают в ампуле 6 ч при 130—135° и 15 ч при 110—120°. Затем смесь подкисляют 10% соляной кислотой до кислой реакции на конго и подщелачивают водным аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанол-вода 1 : 1 (табл. 2). Т. пл. гидрохлорида IX 159—160° совпадает с данными работы [5].

Для синтеза гидрохлорида основание растворяют в абс. этаноле и раствор насыщают сухим хлористым водородом до кислой реакции на конго. Затем часть этанола отгоняют и добавляют абс. эфир. Выпавший осадок отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из абс. этанола или кипячением в метилэтилкетоне.

Масс-спектры синтезированных соединений<sup>a</sup>

Соединение	$m/z$ (относительная интенсивность %)
IV**	233 (42) M <sup>+</sup> , 203 (15), 167 (20), 166 (100), 153 (38), 136 (30), 135 (23), 123 (25), 121 (18), 106 (31), 105 (11), 99 (62), 89 (46), 77 (22)
XI	218 (52) M <sup>+</sup> , 187 (7), 121 (100), 91 (15)
XII	263 (42) M <sup>+</sup> , 234 (5), 233 (25), 223 (5), 219 (10), 167 (20), 166 (100), 137 (6), 136 (20), 135 (5), 97 (7), 90 (18), 82 (12)
XIV	291 (48) M <sup>+</sup> , 261 (16), 195 (10), 194 (48), 154 (12), 153 (16), 152 (100), 122 (20), 106 (6), 98 (19), 97 (15), 82 (16)
XVII	206 (34) M <sup>+</sup> , 172 (13), 171 (44), 170 (6), 158 (5), 92 (12), 91 (10), 65 (10), 45 (12)
XVIII	224 (80) M <sup>+</sup> , 190 (20), 189 (70), 121 (8), 110 (30), 109 (100), 101 (12), 83 (18)
XIX	236 (36) M <sup>+</sup> , 201 (8), 122 (16), 121 (100), 91 (15)
XX	281 (8) M <sup>+</sup> , 245 (18), 232 (6), 201 (40)*, 167 (21), 166 (100), 152 (33), 136 (10), 135 (7), 106 (4), 105 (4), 90 (80), 64 (12)
XXI	295 (4) M <sup>+</sup> , 215 (36)*, 187 (12)*, 180 (27), 171 (8)*, 153 (12), 152 (100), 115 (6), 106 (12), 101 (54), 100 (22), 86 (80), 64 (18), 58 (32)
XXII	229 (33)*, 194 (12), 187 (40)*, 153 (20), 152 (100), 136 (5), 135 (4), 123 (20), 122 (11), 106 (20), 105 (18)
XXIII	323 (12) M <sup>+</sup> , 288 (4), 243 (15)*, 208 (18), 187 (38)*, 153 (12), 152 (100), 136 (6), 135 (5), 122 (4), 106 (12), 105 (4), 72 (13), 56 (13)
XXIV	337 (0.5) M <sup>+</sup> , 258 (8)*, 257 (32)*, 223 (10), 222 (12), 219 (9), 187 (43)*, 171 (12)*, 157 (8)*, 153 (12), 152 (100), 151 (15), 136 (9), 123 (8), 122 (7), 84 (4), 71 (20), 70 (66), 69 (20), 57 (9), 55 (18)
XXV	233 (100) M <sup>+</sup> , 232 (24), 203 (14), 136 (30), 106 (20), 90 (23), 89 (22), 82 (18), 77 (15)
XXVI	171 (73)*, 137 (20), 136 (100), 125 (46)*, 115 (13), 90 (26), 89 (30), 78 (22), 77 (18), 64 (15)

a. Приведены пики с интенсивностью  $> 4\%$ , ионы ( $m+n$ ) не приводятся.

\* Ионы, содержащие изотоп <sup>35</sup>Cl.

\*\* Радикалы приведены в табл. 2.

*Гидрохлориды замещенных 1-бензил-2-хлорметилимидазолов XVII—XXIV.* Смесь 0,05 моля IX—XVI и 30 мл хлористого тионила кипятят 30 мин. Отгоняют избыток хлористого тионила и добавляют абс. эфир. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. этанола (табл. 2). Т. пл. гидрохлорида 1-бензил-2-хлорметилимидазола XVII 181—182° (271—273°) [5].

ИК спектр XVII,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3130, 3030, 1590 (CH=CH), 2650—2350 (координационная связь). ИК спектр XXII,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3130—3050, 1615 (CH=CH), 2700—2450 (координационная связь), 1540, 1330 (NO<sub>2</sub>).

Таблица 2

## Физико-химические константы и элементный анализ полученных соединений

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Т. пл., °C гидрохлорида	Cl, % (ионный)		
						C	H	N	Cl		C	H	N	Cl		най-дено	вычис-лено	
II	F	H	80	—*		0,36	68,22	5,20	15,73		C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> FN <sub>2</sub>	68,17	5,15	15,90		69—70	16,55	16,67
III	CH <sub>3</sub> O	H	59	46—48		0,34	69,98	6,54	14,90		C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	70,19	6,42	14,88		134—135	17,80	18,02
IV	CH <sub>3</sub> O	NO <sub>2</sub>	61	119—120		0,33	56,46	4,72	17,88		C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	55,65	4,75	18,02		205—206	13,20	13,15
V	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	NO <sub>2</sub>	61	73—74		0,36	58,08	5,38	16,63		C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	58,29	5,30	16,99		182—183	12,80	12,50
VI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	NO <sub>2</sub>	79	47—48		0,40	59,81	6,00	15,79		C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	59,76	5,79	16,08		173—174	11,67	11,90
VII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	NO <sub>2</sub>	80	—*		0,44	60,94	6,28	15,15		C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	61,08	6,22	15,26		170—171	11,67	11,37
VIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	NO <sub>2</sub>	75	—*		0,43	62,10	6,35	14,28		C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	62,27	6,62	14,52		52—53	10,78	10,88
X	F	H	78	—*		0,30	64,17	5,55	13,82		C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O	64,07	5,38	13,58		133—134	14,32	14,61
XI	CH <sub>3</sub> O	H	65	111—112		0,37	65,86	6,20	12,55		C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	66,04	6,47	12,84		143—144	14,23	13,92
XII	CH <sub>3</sub> O	NO <sub>2</sub>	63	165—166		0,34	54,52	4,75	15,83		C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	54,75	4,98	15,96		200—201	12,01	11,83
XIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	NO <sub>2</sub>	65	150—151		0,39	56,12	5,22	15,23		C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	56,31	5,45	15,16		190—191	11,60	11,30
XIV	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	NO <sub>2</sub>	63	121—122		0,41	58,07	6,08	14,18		C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	57,72	5,88	14,43		163—164	10,94	10,81
XV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	NO <sub>2</sub>	54	99—100		0,41	58,87	6,41	14,02		C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	59,00	6,27	13,76		118—119	10,30	10,37
XVI	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	NO <sub>2</sub>	62	88—89		0,49	60,02	6,58	13,37		C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	60,17	6,63	13,16		104—105	9,71	9,96
XVIII	F	H	89	208—210	292—293	0,46	50,70	4,58	10,32	27,01	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClFN <sub>2</sub> ·HCl	50,59	4,25	10,73	27,15			
XIX	CH <sub>3</sub> O	H	85	185—186	252—253	0,47	52,66	5,00	10,48	26,17	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O·HCl	52,76	5,17	10,26	25,96			
XX	CH <sub>3</sub> O	NO <sub>2</sub>	90	190—191	262—264	0,43	45,15	4,10	13,42	22,54	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ·HCl	45,30	4,12	13,21	22,29			
XXI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	NO <sub>2</sub>	94	184—185	266—268	0,51	46,88	4,23	12,38	21,42	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ·HCl	47,00	4,55	12,65	21,34			
XXII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	NO <sub>2</sub>	92	153—154	270—272	0,49	48,84	5,11	12,32	20,20	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ·HCl	48,57	4,95	12,14	20,48			
XXIII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	NO <sub>2</sub>	84	171—173	268—270	0,53	50,09	5,49	11,41	19,97	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ·HCl	50,01	5,32	11,66	19,68			
XXIV	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	NO <sub>2</sub>	83	128—130	271—272	0,56	51,06	5,66	11,40	19,03	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ·HCl	51,35	5,66	11,23	18,94			

\* Масло.

УФ спектр XVII,  $\nu$ ,  $\mu\text{м}$ : 208, 227. УФ спектр XXII,  $\nu$ ,  $\mu\text{м}$ : 218, 260, 333.

ПМР спектр XVII (в  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ ,  $\text{м. д.}$ : 7,60 с (2H), 7,38 с (5H, Ph), 5,53 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 5,13 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). XXII: протоны бензольного кольца—7,90 д (1H,  $J=2$  Гц), 7,63 д-д (1H,  $J_1=2$  Гц,  $J_2=4$  Гц), 7,26 д (1H,  $J=4$  Гц); протоны ядра имидазола—7,60 с (2H); 5,53 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 5,17 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,08 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,83 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,02 т (3H,  $\text{CH}_3$ ).

1-(3'-Нитро-4'-пропоксibenзил)-2-хлорметилимидазол (XXVII). Растворяют 0,5 г (1,4 ммоль) соединения XXII в 10 мл воды и добавляют 5 мл охлажденного раствора двууглекислого натрия. Смесь оставляют стоять 10—15 мин. Затем водный слой сливают, а маслообразный осадок промывают несколько раз водой. При стоянии на воздухе вещество кристаллизуется. Выход 0,3 г (70%), т. пл. 78—80°. Найдено %: С 53,90; Н 5,48; Cl 11,26; N 13,30.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_3$ . Вычислено %: С 54,28; Н 5,21; Cl 11,44; N 13,57.

1-(Нитробензил)-2-гидроксиметилимидазол (XXV). К смеси 4,9 мл конц. серной кислоты и 5 мл азотной кислоты ( $d$  1,50) при перемешивании и охлаждении—5—10° присыпают 1 г (4 ммоль) XVII. Смесь перемешивают 1 ч при этой температуре, выливают на лед, отфильтровывают и фильтрат подщелачивают водным аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 0,4 г (43%), т. пл. 110—115°. Найдено %: С 56,88; Н 4,90; N 17,92.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено %: С 56,65; Н 4,75; N 18,02.

Гидрохлорид 1-(нитробензил)-2-хлорметилимидазола (XXVI) получен из 0,23 г (1 ммоль) соединения XXV и 10 мл хлористого тионила. Выход 0,2 г (69%), т. пл. 170—175° (225—230°). Найдено %: С 46,10; Н 4,15; Cl 24,80; N 14,72.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено %: С 45,85; Н 3,85; Cl 24,61; N 14,58.

### ԻՄԻԴԱԶՈՒԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXI. ՆԻՏՐՈ-ԽՄՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-(4'-ԱԿՕՔՍԻ-3'-ՆԻՏՐՈՔԵՆՉԻԼ)-2-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԻՄԻԴԱԶՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՔՍԻՄԵԹԻԼԻՆԵՐԻ ԳԻՍՈՑԻԱՏԻՎԱՅԻՆ ՃԵՂՔՄԱՆ ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱԴՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՂՁՈՅԱՆ,  
Գ. Ա. ԴԱՐՔԻՆՅԱՆ Լ Ս. Ս. ՎԱՍԻՅԱՆ

Սինթեզված և ուսումնասիրված են տեղականված 1-բենզիլ-2-քլորմեթիլիմիդազոլների հիդրոքլորիդները: Ցույց է տրված, որ 1-(նիտրոբենզիլ)- և 1-(4'-ակոքսի-3'-նիտրոբենզիլ)-2-քլորմեթիլիմիդազոլների հիդրոքլորիդների դիսոցիատիվային իոնացման ժամանակ տեղի է ունենում քլորմեթիլային խմբի քլորի տեղաշարժ ղեպի բենզիլային ռադիկալ: Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների մոտազենային, անտիառիթմիկ հատկությունները:

# IMIDAZOLE DERIVATIVES

## XXI. ON THE INFLUENCE OF NITRO-GROUP ON DISSOCIATIVE FISSION OF 1-(4'-ALKOXY-3'-NITROBENZYL)-2-CHLOROMETHYLIMIDAZOLES HYDROCHLORIDES

M. A. IRADIAN, N. S. IRADIAN, V. S. MIRZOYAN, G. A. DARBINIAN  
and S. S. VASSILIAN

Hydrochlorides of substituted 1-benzyl-2-chloromethylimidazoles have been synthesized and their mass-spectra have been studied. It has been shown that on dissociative ionization of 1-(nitrobenzyl)- and 1-(4-alkoxy-3-nitrobenzyl)-2-chloromethylimidazoles hydrochlorides migration of chlorine of chloromethyl group to benzyl radical takes place depending on the presence of nitro group in the benzyl substituent and on temperature as well. The mutagenic and antiarrhythmic properties of the synthesized compounds have been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cooks R. G. — Org. Mass Spectrom., 1969, v. 1, p. 481.
2. Nibbering N. M. M., de Boer Th. J. — Tetrah., 1968, v. 24, p. 1427.
3. Пароникян Г. М., Акопян Л. Г., Дарбинян Г. А., Тумасян Э. А. — Генетика, 1977, т. 13, с. 1621.
4. Rosenbluth A., Ramos J. G. — Amer. Heart J., 1947, v. 33, p. 677.
5. Jones R. G. — J. Chem. Soc., 1939, v. 71, p. 383.

Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 426—431 (1988 г.)

УДК 541.14:547.81

### ФОТОХИМИЯ НЕАРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

#### II\*. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 3-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРАН-4-ОНОВ И ИХ АЗОТИСТЫХ (СЕРНИСТЫХ) АНАЛОГОВ С МЕТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Г. К. НАЛБАНДЯН, Э. П. СЕРЕБРЯКОВ и С. А. ВАРТАНЯН

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

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Поступило 11 I 1988

Показано, что фотоиндуцированное присоединение метанола к 2,2-диметил-5-метоксикарбонилметилтетрагидропиран-4-ону (I) в присутствии  $TiCl_4$  однозначно приводит к *цис*-1,5-диокси-4-гидрокси-метил-2,2-диметил-бицикло[4,3,0]нон-6-ону (II) тогда как в отсутствие  $TiCl_4$  фотореакция I с метанолом дает не содержащую II многокомпонентную смесь продуктов. В условиях фотолиза 5-ацетил-2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (VI) в метаноле в присутствии  $TiCl_4$  образуется только его эндоциклический енольный эфир. Азотистые и сернистые аналоги тетрагидропиран-4-она не реагируют с метанолом при облучении их в присутствии  $TiCl_4$ .

Библ. ссылок 3.