

axially oriented with respect to tetrahydropyran ring. The carbethoxy-substituents have a pseudo-equatorial orientation with respect to the lactone ring and are trans-oriented with respect to each other.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Енгоян А. П., Вартамян С. А. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 1947.
2. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Алексанян М. С., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1991, № 1, с. 28.
3. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
4. Schweizer W. B., Dunits Y. D. — Helv. Chim. Acta., 1982, v. 65, f. 5, p. 1547.
5. Bocelli G., Greuter-Loustalot M. H. — Acta Cryst., 1981, v. B37, № 11, p. 2106.
6. Harlow R. I., Simonsen S. H. — Acta Cryst., 1976, v. B32, № 12, p. 2157.
7. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpan A. G., Taylor R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 1987, p. s1.
8. Вартамян С. А., Куроян Р. А., Минасян С. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 173.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 158—163 (1991 г.)

УДК 547.473.2+547.789.1

### СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА 2-ОКСО-1-ОКСАСПИРО/4,5/ДЕКАН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. А. КУРОЯН, С. А. ПОГОСЯН и Н. П. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армении, Ереван

Поступило 28 III 1990

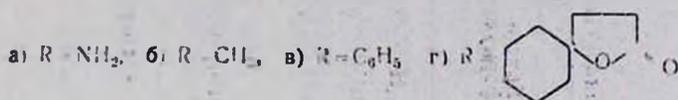
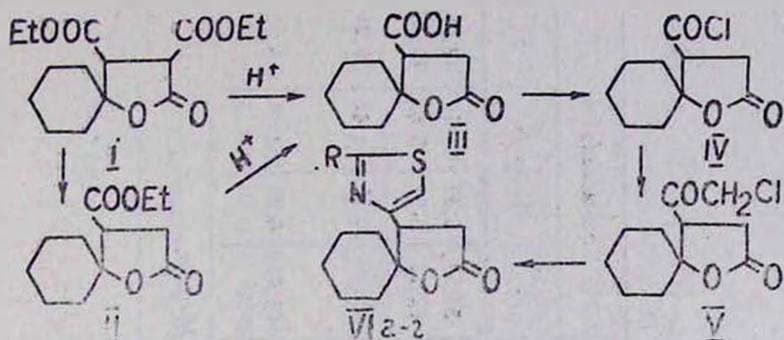
Разработан удобный метод дезтоксикарбонилирования диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты в этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоты. Установлено, что кислотный гидролиз как диэфира, так и моноэфира приводит к одной и той же 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоте. На основе хлорангидрида последней синтезированы хлорметилкетон и некоторые тиазолы.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Недавно нами было показано, что при взаимодействии этилового эфира 1-оксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты с малонатом натрия образуется диэтиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I) [1]. Было установлено также, что при перегонке диэфира I происходит частичное дезтоксикарбонилирование и одновременно образуется этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоты (II).

В настоящей работе нами разработан удобный метод дезтоксикарбонилирования диэфира I, заключающийся в нагревании диэфира I в диметилсульфоксиде в присутствии хлористого натрия, при этом эфир II образуется с 75% выходом. При кислотном гидролизе ди-

эфира I происходит и декарбоксилирование с образованием 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (III), которая в аналогичных условиях образуется и при гидролизе моноэфира II.



В продолжение работ [2—5] по синтезу и изучению неконденсированных тиазолов на основе кислоты III синтезированы хлорангидрид IV, хлорметилкетон V. После конденсации последнего с тиомочевинной и некоторыми тиоамидами выделены тиазолы VIa-г, структура которых доказана методами ИК, ЯМР и масс-спектрометрии (табл. 1, 2).

### Экспериментальная часть

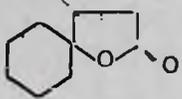
ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20», ПМР спектры—на «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ТМС, масс-спектры—на «MX-1320» с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 70 эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

**Этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (II).** Смесь 60,5 г (0,2 моля) диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I) [1], 20,5 г (0,35 моля) хлористого натрия, 11 мл воды и 250 мл диметилсульфоксида кипятят 5 ч. При пониженном давлении отгоняют ДМСО, остаток экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и перегоняют в вакууме. Получают 31,8 г (75%) II [1].

**2-Оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновая кислота (III).** а) Смесь 29,8 г (0,1 моля) диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро-[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I) и 74 мл соляной кислоты кипятят 5 ч. Охлаждают, образовавшиеся кристаллы фильтруют и промывают небольшими порциями эфира. Выход 12 г (70%), т. пл. 190° (вода). Найдено, %: С 60,58; Н 6,71. С<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 60,60; Н 7,07. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1735 (C=O кисл.), 1760 (C=O лакт.), 3100—3200 (ОН). ПМР спектр (СDCl<sub>2</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1,30—1,96 (10H, м, 6, 7, 8, 9, 10—CH<sub>2</sub>); 2,40—3,30 (3H, м, 3—CH<sub>2</sub> и 4—CH).

Таблица 1

## 2-Сксо-4-(2'-замещенные тиазол-4'-ил)-1-оксапиро[4,5]деканы (VIa-г)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. пл., °C (раствор)	R <sub>f</sub> *	Найдено, %				Брутто- формула	Вычислено, %			
					C	H	N	S		C	H	N	S
VIa	NH <sub>2</sub>	93	148 (бензол)	0,4*	57,33	6,72	16,38	13,02	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	57,13	6,39	11,10	12,68
VIб	CH <sub>3</sub>	91	97 (эфир + гексан, 1:1)	0,64**	61,98	6,65	6,06	12,29	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	62,13	6,81	5,57	12,73
VIв	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85	165 (бензол)	0,71***	68,60	7,21	5,24	10,50	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S	68,99	6,11	4,47	10,21
VIг		67	189 (этанол)	0,78****	64,91	6,86	3,90	8,26	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> S	64,71	6,98	3,59	8,21

\* Хлороформ - ацетон, 8:2; \*\* хлороформ - ацетон, 9,5:0,5; \*\*\* хлороформ - ацетон, 9,75:0,25;  
\*\*\*\* хлороформ - ацетон, 8:2.

Таблица 2

## Спектры 2-оксо-4-(2'-замещенных тиазол-1') или -1-оксаспиро 4,5/деканов (VIa-г)

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ПМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ , м. д.	Масс-спектр. $m/z$ (интен., %)
VIa	1530 (тиазол); 1750 (C=O лакт.); 3280, 3370 ( $\text{NH}_2$ )	0,8 - 1,9 (10H, м 6,7,8,9,10- $\text{CH}_2$ ); 2,66 - 2,90 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 3,25 (1H, дхд, 4-CH); 5,66 (2H, с, $\text{NH}_2$ ); 6,13 (1H, с, C=CH)	252 (15), 209 (2), 193 (2), 151 (72), 126 (100), 91 (4), 84 (8), 78 (7), 58 (4)
VIб	1525 (тиазол); 1760 (C=O лакт.)	0,8 - 2,00 (10H, м, 6,7,8,9,10- $\text{CH}_2$ ); 2,70 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2,70 - 3,20 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 3,50 (1H, дхд, 4-CH), 6,58 (1H, с, C=CH)	251 (2,2), 203 (3,2), 193 (2,1), 153 (100), 125 (76,5), 99 (2,2), 87 (2,5), 61 (10,6)
VIв	1525 (тиазол); 1770 (C=O лакт.); 1670 (C=C аром.)	0,81 - 2,15 (10H, м, 6,7,8,9,10- $\text{CH}_2$ ); 2,65 - 3,23 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 3,63 (1H, дхд 4-CH); 7,05 (1H, с, C=CH); 7,25 - 8,15 (5H, м, аром.)	315 (23,2), 289 (7,2), 269 (5,4), 254 (35,7), 215 (100), 200 (5,3), 187 (94,5), 84 (35,7), 78 (7,2), 121 (5,3), 58 (17,8), 104 (55,5)
VIг	1,30 (тиазол); 1770 (C=O лакт.)	0,8 - 2,1 (10H, м, 6,6",7,7",8,8",9,9",10,10"- $\text{CH}_2$ ); 2,6 - 4,0 (6H, м, 3,3"- $\text{CH}_2$ , 4,4"-CH); 7,05 (1H, с, =CH)	38 (3,5), 330 (2,2), 291 (77,7), 263 (4,4), 221 (2,251), 204 (4,40), 165 (100), 137 (82,2), 125 (2,2), 84 (7,7), 76 (5,6), 67 (5,5)

б) Аналогично из 22,6 г (0,1 моля) сложного эфира II и 70 мл соляной кислоты получают 19,4 г (90%) III, т. пл. 190°.

*Хлорангидрид 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (IV)*. Суспензию 19,8 г (0,1 моля) кислоты IV в 200 мл абс. бензола и 17,8 г (0,15 моля) хлористого тионила кипятят 5 ч. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила при пониженном давлении, к остатку добавляют 70 мл абс. бензола и отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 18,5 г (93,5%), т. кип. 138—171°/3 мм. ПМР спектр (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 1,13—2,35 (с.н, м, 6, 7, 8, 9, 10—CH<sub>2</sub>), 2,76—3,13 (2H, м, 3—CH<sub>2</sub>); 3,60 (1H, длд, 4—CH).

*2-Оксо-4-хлорацетил-1-оксаспиро[4,5]декан (V)*. К эфирному раствору диазометана, полученному из 41 г (0,4 моля) N-нитрозометилмочевины, при охлаждении до -5° и перемешивании прибавляют в течение 30 мин раствор 22,05 г (0,1 моля) хлорангидрида IV в 100 мл абс. эфира. Перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Смесь охлаждают до -5° и по каплям прибавляют 100 мл конц. соляной кислоты, после прикапывания смесь нагревают 1 ч. Эфирный слой отделяют, водный нейтрализуют углекислым калием, экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты трижды промывают водой и сушат безводным хлористым кальцием. После отгонки растворителя образовавшиеся кристаллы промывают небольшим количеством эфира. Выход 20 г (86,9%), т. пл. 130—132° (этанол). R<sub>f</sub> 0,73 (хлороформ-ацетон, 8:2). Найдено, %: С 56,90; Н 6,96; Cl 15,04. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl. Вычислено, %: С 57,27; Н 6,55; Cl 15,36. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1725 (C=O кетон.), 1750 (C=O лакт.). ПМР спектр (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 0,80—2,00 (10H, м, 6,7,8,9,10—CH<sub>2</sub>); 2,4—3,8 (3H, м, 3—CH<sub>2</sub> и 4—CH); 4,15 (2H, с, -CH<sub>2</sub>CO).

*2-Оксо-4-(2'-замещенные тиазол-4'-ил)-1-оксаспиро[4,5]декан (VIa-г)*. Смесь 0,02 моля тиоамида или тиомочевины, 0,02 моля V и 50 мл этилового спирта кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Спирт отгоняют, полученную массу дважды промывают эфиром по 50 мл и обрабатывают 20% раствором углекислого калия. Выпавшие кристаллы тиазола фильтруют или экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывают. Выходы и константы тиазолов VIa-г приведены в табл. 1 и 2.

**2-ՕՔՍՈ-1-ՕՔՍԱՍԳԻՐՈ/4,5/ԴԵԿԱՆ-4-ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՎԻ  
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԵՐԸ**

Թ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Ս. Հ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Մշակված է 2-օքսո-1-օքսասպիրո[4,5]դեկան-3,4-դիկարբոնաթթվի դի-էթիլէսթերից դեէթօքսիկարբոնիլացմամբ 2-օքսո-1-օքսասպիրո[4,5]դեկան-4-կարբոնաթթվի ստացման մատչելի եղանակ, Հաստատված է, որ խնչպես դի-, այնպես էլ մոնոէսթերի թթվային հիդրոլիզը բերում է միևնույն 2-օքսո-1-օքսասպիրո[4,5]դեկան-4-կարբոնաթթվի առաջացման, Վերջինիս ընդհանրահիդրիդի հիման վրա սինթեզված են համապատասխան ընդմեթիլկետոն և որոշ թիազոլներ:

# SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 2-OXO-1-OXASPIRO/4,5/DECAN-4-CARBOXYLIC ACID

R. H. KUROYAN, S. H. POGHOSSIAN and N. P. GRIGORIAN

A convenient method for the preparation of 2-oxo-1-oxaspiro/4,5-/decan-4-carboxylic acid has been elaborated by decarboxylation of diethyl ester of 2-oxo-1-oxaspiro/4,5/decan-3,4-dicarboxylic acid.

It has been established that the acidic hydrolysis of both the diester and the monoester results in the formation of the same 2-oxo-1-oxaspiro/4,5/decan-4-carboxylic acid. Starting from the acid chloride of the latter the corresponding chloromethylketone and some thiazoles have been synthesized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Александян М. С., Карапетян А. А., Линдеман С. В., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1991, № 1, с. 28.
2. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Авакимян Д. А., Оганян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 597.
3. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Партев Д. З. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 603.
4. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Сафразбекян Р. Р., Партев Д. З. — Хим.-фарм. ж., 1982, т. 16, № 8, с. 493.
5. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 610.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 163—169 (1991 г.)*

УДК 547.267.3+547.281+547.288.2

## АЛКИЛИРОВАНИЕ $\alpha$ -МЕТИЛ-N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА БУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ НАТРИЯ

А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН,  
Н. Г. НОНЕЗЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование  $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина бутадиеном в среде ТГФ в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в этих условиях реакция протекает в основном с образованием продуктов 3+2 циклоприсоединения. Идентифицированы также продукты реакций алкилирования по Михаэлю и конденсации.

Табл. 2, библиографических ссылок 5.

Ранее нами было установлено, что при взаимодействии  $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина (I) и других N-бензилкетиминов со стиролом и изопреном основным направлением реакции является анионное 3+2 циклоприсоединение с образованием производных пирролидина [1—3].

При алкилировании N-бензилалидиминов бутадиеном было обнаружено, что наряду с производными пирролидина образуются также производные пирролина и пиррола [4, 5].