

SYNTHESIS, TRANSFORMATIONS AND ANTICONVULSANT ACTIVITY OF 3-OXOTHIOPYRANO/3,4-c PYRIDINE DERIVATIVES

Ye. G. PARONIKIAN, S. N. SIRAKANIAN, A. S. NORAVIAN and J. A. MELKONIAN

A method for synthesis of 3-oxothiopyrano/3,4-c/pyridine derivatives from 2,2-dimethyltetrahydrothiopyran-4-one has been elaborated. The resulting compounds have been subjected to some transformations. The anticonvulsant activity of the synthesized compounds has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Gills P. M., Haemers A., Pattin P. R.* — *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1978, v. 13, p. 533.
2. *Tamura Y., Chen L. C., Fujita M., Kita Y.* — *Chem. pharm. Bull.*, 1982, v. 30, p. 1257.
3. *Пароникян Е. Г., Мирзоян Г. В., Норавян А. С., Варганян С. А.* — ХГС, 1987, № 7, с. 989.
4. *Пароникян Е. Г., Норавян А. С., Варганян С. А.* — *Арм. хим. ж.*, 1987, т. 40, № 9, с. 587.
5. *Пароникян Е. Г., Сираканиан С. Н., Норавян А. С., Пароникян Р. Г.* — *Арм. хим. ж.*, 1989, т. 42, № 12, с. 766.
6. *Пароникян Е. Г., Сираканиан С. Н., Линдеман С. В., Алексанян М. С., Карапетян А. А., Норавян А. С., Стручков Ю. Т.* — ХГС, 1989, № 8, с. 1137.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 257—259 (1991 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. СИНТЕЗ 3-ЦИАНО-4-ДИБРОММЕТИЛ-5,5-ДИМЕТИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДА

А. А. АВETИСЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

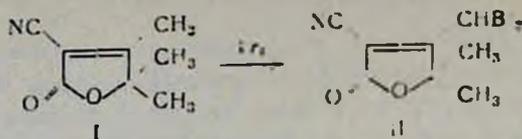
Ереванский государственный университет

Поступило 27 XII 1990

В синтезе природных соединений и их аналогов, содержащих в структуре бутенолидный цикл, успешно используются галогенометил-замещенные ненасыщенные γ -лактоны, способы получения которых в основном сводятся к циклизации различных галогенпроизводных линейного строения [1]. Определенный интерес представляет непосредственное галогенирование лактонов.

Ранее было показано, что бромирование 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида приводит к образованию 3-карбэтокси-4-бромметил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида [2]. Однако аналогичная реакция не имела места в случае 3-циано-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида (I) [3]. При бромировании N-бромсукцинимидом или молекулярным бромом

в присутствии перекиси бензоила при 70° в течение 6 ч при мольном соотношении реагентов лактон: бром, 1:2 выделен индивидуально чистый продукт—3-циано-4-дибромметил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолид (II).



При использовании 20% избытка брома продукт реакции представлял собой трудноразделимую смесь моно- и дибромпроизводных. Строение соединений доказано данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров.

Результаты по бромированию хорошо согласуются с данными по реакции дейтерообмена лактона I. Известно, что метильные группы в ряде гетероциклических соединений способны вступать в реакцию дейтерообмена. Нами отмечен легкий дейтерообмен у метильной группы при C₄ [1]. (CD₃CD₂OD, 10 ч, 44°) с замещением двух атомов водорода. В спектре ПМР имеются следующие сигналы, δ , м. д.: 1,50 с (6H, 2CH₃); 2,27 с (1H, CH). Как и следовало ожидать, дейтерирование метильных групп при C₅ не наблюдалось. Такое поведение соединения I можно объяснить более сильным электроноакцепторным действием нитрильной группы, что затрудняет гомолитический разрыв C—H связи метильной группы при C₄ [4].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР—на «Tesla BS-497» 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

3-Циано-4-дибромметил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолид (II). а) Смесь 1,51 г (0,01 моля) 3-циано-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, 0,001 г перекиси бензоила, 3,2 г (0,02 моля) молекулярного брома в 20 мл сухого четыреххлористого углерода нагревали при 70—75° до прекращения выделения бромоводорода (4 ч). После удаления растворителя остаток перекристаллизовали из этанола. Получили 2,57 г (87%) 3-циано-4-дибромметил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида, т. пл. 138—139°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1776 (C=O), 1654 (C=C), 2240 (C≡N). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,25 с (H, CH), 1,62 с (6H, 2CH₃). Найдено, %: С 31,14; Н 2,21; N 4,48. C₈H₇Br₂O₂. Вычислено, %: С 31,07; Н 2,28; N 4,51.

б). Смесь 1,51 г (0,01 моля) 3-циано-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, 0,001 г перекиси бензоила, 3,56 г (0,02 моля) N-бромсукцинимид в 20 мл сухого четыреххлористого углерода нагревали при 70—75° 3—4 ч до полного выделения кристаллов сукцинимид. Осадок отфильтровали, отогнали растворитель и перекристаллизовали остаток из этанола. Получили 2,53 г (82%) 3-циано-4-дибромметил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида с т. пл. 138—139°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тьшорский В. И., Тищенко И. Г., Субоч В. П., Кухарев А. С. — ЖОрХ, 1987, т. 36, № 1, с. 85.
2. Аветисян А. А., Овсепян В. В., Тогмаджян Г. Г. — ХГС, 1984, № 6, с. 740.
3. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 708.
4. Матве Ж., Панико Р. — Курс теоретических основ органической химии М., Мяр, 1975, с. 423.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 259—261 (1991 г.)

УДК 547.852.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРИДАЗИНА

V*. СИНТЕЗ 1,2-БИС-АЛКОКСИКАРБОНИЛГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИН-4-ОНОВ

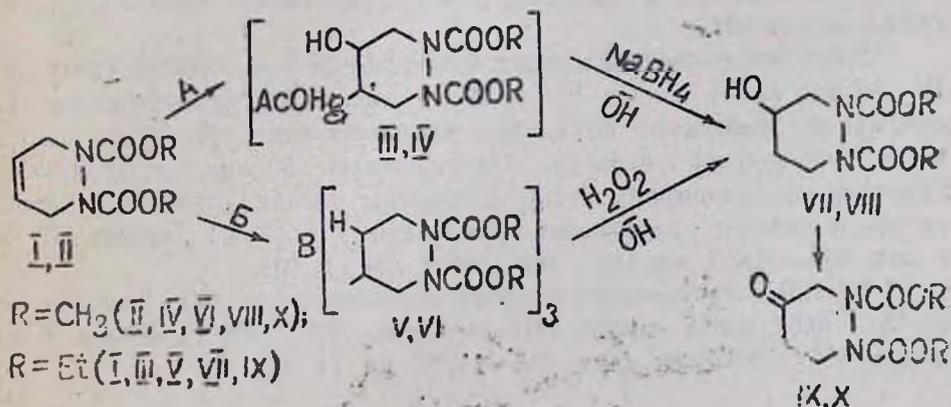
Р. С. ВАРТАНЯН, А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и А. Х. ХАНАМИРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндожяна
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VI 1990

Способ получения 1,2-бис-алкоксикарбонилгексагидропиридазин-4-онов впервые был описан нами [1, 2] и заключался в циклоприсоединении 2-метоксибутадиена с азодикарбоновыми эфирами, с последующим кислотным гидролизом образующихся при этом виниловых эфиров.

В настоящем сообщении предлагается новый способ синтеза этих же кетонов, исходя из более доступного бутадиена. Конденсацией последнего с азодикарбоновыми эфирами были получены соответствующие тетрагидропиридазины [3], подвергнутые далее оксимеркурированию ацетатом (путь А) или нитратом ртути (путь Б) и последующему восстановлению боргидридом натрия до соответствующих спиртов VII, VIII. Гексагидропиридазин-4-олы получены также гидроборированием I, II и окислением полученных алкилборанов V, VI перекисью водорода без выделения. Последние далее были окислены хромовой кислотой [4] до искомым кетонов IX, X.



* Сообщения I и II см в [1, 2]. Сообщение III и IV в печать.