

аммиака). Найдено, %: C 60,48; H 8,18; N 6,75. $C_{20}H_{32}N_2O_8$. Вычислено, %: C 60,06; H 8,11; N 7,06. ИК спектр осн, ν , cm^{-1} : 3250—3400 (NH, NH_2); 1605, 1595 ($C=C$ аром.).

ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐԻԼՅԻԿԼՈՊԵՆՏԱՆ ՏԵՂԱԿԱԿԱՇ ԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ
ԱՄԻՆԱԲԱՑԱՆԱԲԹՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Պ. ՍՈԼՈՄԻՆԱ, Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ Ի Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

3,4-Դիմեթօքսիֆենիլցիկլոպենտիլ մեթիլամինի հիման վրա ստացվել են ամինոնիտրիլներ, որոնք փոխարկվել են համապատասխան ֆունկցիոնալ տեղակալված ածանցյալներին:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

SYNTHESIS OF SOME ARYLCYCLOPENTANE SATURATED ETHYLENDIAMINES AND AMINOACETIC ACIDS

A. A. AGHEKIAN, L. P. SOLOMINA, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARIAN

On the basis of 3,4-dimethoxyphenylcyclopentylamine aminonitriles have been obtained, The latter have been transformed into the corresponding functional saturated derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 705.
2. Миджоян А. Л., Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С. — ХГС, 1971, № 5, с. 637.

Химический журнал Армении, т. 48, № 1—3, стр. 92—97 (1995 г.)

УДК 547.614.1

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ НИТРИЛА АРИЛЦИКЛОПЕНТАН- КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕННОГО ИЗОХРОМАНОНА

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ И Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджоян
НАН Республики Армения, Ереван

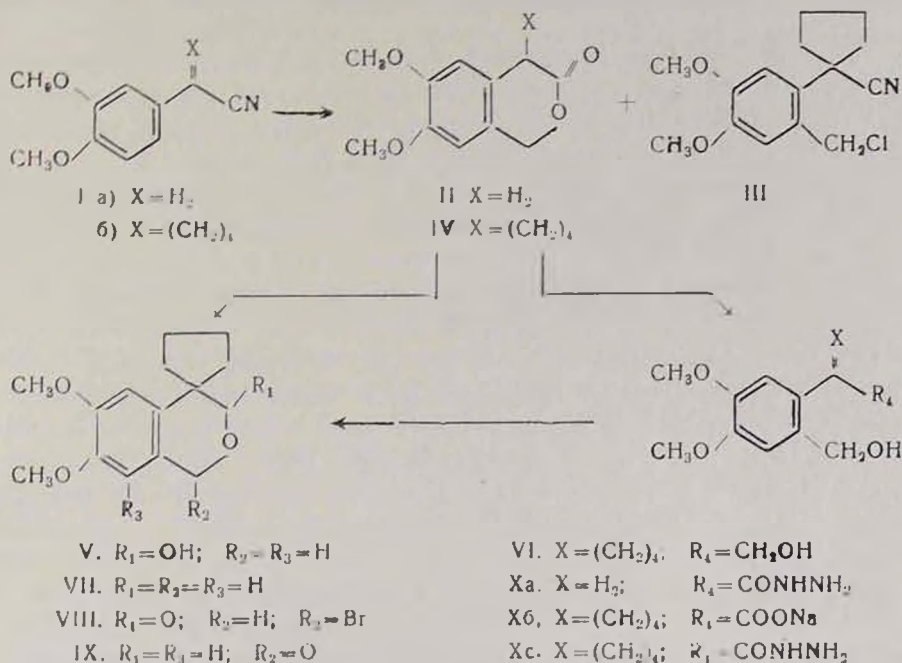
Поступило 9 X 1992

Исследована реакция хлорметилирования нитрила 3,4-диметоксифенилциклопентанкарбоневой кислоты и на основе выделенного изохроманона проведены реакции гидролиза, восстановления, бромирования.

Библ. ссылок 3.

Из литературных сообщений известно, что реакция арилацетонитрилов с параформом в присутствии кислотных катализаторов приводит к циклическим продуктам—1,4-дигидро-3-изохинолонам [1].

Нами изучено хлорметилирование нитрилов 3,4-диметоксифенилуксусной и 3,4-диметоксифенилциклопентанкарбоновой кислот и показано, что в качестве циклических продуктов вместо 3-изохинолонов образуются 3-изохроманоны.



При этом из нитрила Ia в основном получается смолистый полимер и лишь с 16% выходом 3-изохроманон II [2, 3], а хлорметилирование нитрила Ib приводит к разделяемой смеси двух соединений: хлорметильного продукта III и 3-изохроманона IV. Последний образуется также при щелочном гидролизе соединения III. Осуществлены некоторые реакции выделенных изохроманонов. Изохроманон IV восстановлен как боргидридом натрия, так и алюмогидридом лития (АГЛ).

В первом случае образуется 3-изохроманол V, во втором происходит раскрытие кольца с образованием диола VI, который в присутствии хлористого цинка легко циклизуется в изохроман VII. Проведено бромирование 3-изохроманона IV и изохромана VII. При этом установлено, что соединение IV бромруется в бензольное кольцо с образованием 8-бромпроизводного VIII, что доказано наличием в ПМР спектре одного ароматического протона (положение 8 предполагается, т. к. последующее бромирование соединения VIII не происходит, очевидно, из-за стерического фактора). Бромирование же изохромана VII независимо от условий проведения реакции и бромирующих агентов (бром, бромсукцинимид) приводит к продукту окисления—1-изохроманону IX. Положение оксогруппы доказано отсутствием в ПМР спектре двух

протон метиленовой группы, связанной с ароматическим ядром. Действием на 3-изохроманоны II, IV едким натром и гидразингидратом выделены натриевая соль Xб и гидразиды Xа,с, которые очень легко диклизируются в исходные изохроманоны в кислой среде.

Чистота синтезированных соединений подтверждена хроматографически, строение—данными ИК, ПМР и масс-спектров.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—параы йода. ИК спектры снимались в вазелиновом масле на спектрометре «UR 20», ПМР спектры—на «Varian T-60» (внутренний стандарт ТМС), масс-спектр снимали на приборе «MX-1303».

Хлорметилирование нитрила 3,4-диметоксифенилциклопентанкарбоновой кислоты. В смесь 28 г (0,12 моля) нитрила I, 20 г параформа и 20 г хлористого цинка в 100 мл бензола пропускают ток хлористого водорода в течение 6 ч при 25—35°. Декантируют растворитель и обрабатывают по отдельности бензольный раствор и остаток. Раствор промывают водой, сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют. Получают 8,5 г (25%) нитрила I-[1-(3,4-диметокси-6-хлорметилфенил)] циклопентанкарбоновой кислоты (III), т. кип. 185—190°/1 мм; т. пл. 75—76° (эфир). R_f 0,62 (бензол-эфир, 1:1). Найдено, %: С 64,40; Н 6,20; N 5,04; Cl 13,04. C₁₅H₁₈NO₂Cl. Вычислено, %: С 64,33; Н 6,48; N 5,00; Cl 12,68. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2245 (C≡N); 1605, 1590 (C=C аром.).

К остатку после декантирования бензола добавляют теплую воду и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают водой, сушат хлористым кальцием, отгоняют растворитель и перегоняют. Получают 13 г (41%) 6,7-диметокси-4-спироциклопентан-3-изохроманона (IV), т. кип. 210—215°/1 мм, т. пл. 76—77° (эфир). R_f 0,40 (бензол-эфир, 1:1). Найдено, %: С 69,18; Н 7,33; C₁₅H₁₈O₄. Вычислено, %: С 68,68; Н 6,91; ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 6,85 и 6,65 с (2H, Ar); 4,7 с (2H, CH₂(O)Ar); 3,75 и 3,5 с (6H, 2CH₃O); 2,6—1,7 м [8H, (CH₂)₄], M⁺ 262 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1710 (C=O лакт.).

6,7-Диметокси-4-спироциклопентан-3-изохроманон (IV). Смесь 6 г (0,021 моля) хлорметила III и 100 мл 10% едкого натра кипятят 2 ч, по охлаждении подкисляют соляной кислотой, экстрагируют бензолом, экстракт промывают водой, сушат сернистым натрием, отгоняют растворитель. Получают 5 г (90%) соединения IV, т. пл. 76—77° (эфир), константы совпадают с константами соединения IV, описанного выше.

6,7-Диметокси-4-спироциклопентан-3-изохроманол (V). К раствору 5 г (0,018 моля) 3-изохроманона IV в 50 мл метанола прибавляют небольшими порциями 2,2 г (0,054 моля) боргидрида натрия при 10—15° и перемешивают при комнатной температуре 6 ч. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют воду, экстрагируют хлороформом, сушат сернистым натрием, отгоняют растворитель. Получают 4 г (80%)

соединения V, т. пл. 133° (из бензола), R_f 0,41 (бензол-ацетон, 2:1). Найдено, %: C 77,02; H 8,17; $C_{15}H_{20}O_4$. Вычислено, %: C 77,54; H 8,67. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3480 (ОН); 1605, 1590 ($C=C$ аром.). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 6,9 с и 6,5 с (2H, аром.); 5,2—4,4 м (4H, $ArCH_2O$, $CH-OH$); 2,2—1,6 м [8H, $(CH_2)_4$].

1-[(3,4-Диметокси-6-оксиметилфенил)]-циклопентанкирбинол (VI). К 1 г (0,03 моля) АГЛ в абс. эфире прибавляют по каплям 2,6 г (0,01 моля) 3-изохромана IV в 50 мл бензола и кипятят 20 ч. Разлагают водой, отфильтровывают осадок, отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из бензола. Получают 2,5 г (96%) соединения VI, т. пл. 115—117°. R_f 0,58 (бензол-ацетон, 1:1). Найдено, %: C 67,64; H 8,32; $C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено, %: C 68,04; H 8,62. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3480—3340 (ОН); 1605, 1580 ($C=C$ аром.). ПМР спектр, ($CDCl_3$), δ , м. д.: 6,82 с и 6,78 с (2H, Ar); 4,55 с (2H, $ArCH_2$); 3,8 с и 3,78 с (6H, $2CH_3O$); 3,38 с (2H, $C-CH_2$); 2,2—1,5 м [8H, $(CH_2)_4$].

6,7-Диметокси-4-спироциклопентан изохроман (VII). Смесь 2,7 г (0,01 моля) диола VI и 1 г хлористого цинка в 30 мл хлороформа кипятят 2 ч. Декантируют хлороформ, остаток обрабатывают водой и экстрагируют хлороформом. Объединенные хлороформные растворы промывают водой, сушат хлористым кальцием и отгоняют растворитель. Получают 2 г (80%) соединения VII, т. пл. 88—89° (эфир-петролейный эфир). R_f 0,54 (бензол-эфир, 2:1). Найдено, %: C 72,03; H 8,00; $C_{15}H_{20}O_3$. Вычислено, %: C 72,55; H 8,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 1580 ($C=C$ аром.). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 6,8 с и 6,5 с (2H, Ar); 4,7 с (2H, CH_2Ar); 3,9 с и 3,85 с (6H, $2CH_3O$); 3,6 с (2H, OCH_2); 2,8 с [8H, $(CH_2)_4$].

8-Бром-6,7-диметокси-4-спироциклопентан-3-изохроманон (VIII). К раствору 1 г (0,004 моля) 3-изохромана IV в 20 мл хлороформа по каплям прибавляют 0,6 г (0,004 моля) брома в 5 мл хлороформа и кипятят 4 ч. Раствор промывают водой, сушат хлористым кальцием, отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из эфира. Получают 0,7 г (53,8%) соединения VIII, т. пл. 127—128°. R_f 0,41 (бензол-ацетон, 1:1). Найдено, %: C 53,08; H 5,42; Br 23,71. $C_{15}H_{17}O_4Br$. Вычислено, %: C 52,80; H 5,02; Br 23,42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1725 ($C=O$ лакт.); 1590, 1560 ($C=C$ аром.). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м. д.: 6,85 с (1H, Ar); 5,40 с (2H, OCH_2Ar); 3,95 с и 3,85 с (6H, $2CH_3O$); 2,6—1,7 м [8H, $(CH_2)_4$].

6,7-Диметокси-4-спироциклопентан-1-изохроманон (IX). К раствору 2,5 г (0,01 моля) изохромана VII в 20 мл четыреххлористого углерода при облучении ртутной лампой прибавляют по каплям 1,6 г (0,01 моля) брома и перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Декантируют растворитель, к остатку добавляют эфир и отфильтровывают образовавшиеся кристаллы. Получают 1,6 г (41,5%) соединения IX, т. пл. 136° (изопропиловый спирт). R_f 0,5 (бензол-ацетон, 1:1). Найдено: %: C 68,59; H 6,80; $C_{15}H_{18}O_4$. Вычислено, %: C 68,68; H 6,91. ИК

спектр, ν , см^{-1} : 1705 ($\text{C}=\text{O}$ лэкт.); 1605, 1585 ($\text{C}=\text{C}$ аром.) ПМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 7,6 с и 6,8 с (2H, Ar); 4,2 с (2H, $\text{C}-\text{CH}_2$); 4,0 с и 4,9 с (6H, 2 CH_3O); 1,9 с [8H, (CH_2)₄].

Нитриевая соль 1-[1-(3,4-диметокси-6-оксиметиленилфенил)]циклопентанкарбоновой кислоты (Xб). Смесь 2,6 г (0,01 моля) 3-изохромана IV и 0,4 г (0,01 моля) едкого натра в 25 мл метанола перемешивают при комнатной температуре 1,5 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают. Получают 2,5 г (83%) соединения Xб, т. пл. 220°. R_f 0,69 (вода). Найдено, %: C 59,14; H 6,81; $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Na}$. Вычислено, %: C 59,59; H 6,33. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300—3160 (OH); 1600, 1580 ($\text{C}=\text{C}$ аром.).

Гидразиды 3,4-диметоксифенил-6-оксиметил-фенилуксусной и 1-[1-(3,4-диметокси-6-оксиметиленилфенил)]циклопентанкарбоновой кислоты (Ха, с). Смесь 0,01 моля 3-изохромана IV (или II) и 10 мл гидразин-гидрата кипятят 3 ч. По охлаждении отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, промывают водой и перекристаллизовывают. Получают соединение Ха, выход 77%, т. пл. 158—160° (спирт). R_f 0,6 (метанол). 0,69 (вода). Найдено, %: C 59,14; H 6,81; $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Вычислено, %: C 58,91; H 7,19; N 12,49. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3305, 3270—3200 (OH, NH, NH_2); 1685 ($\text{NC}=\text{O}$); 1610—1590 ($\text{C}=\text{C}$ аром.). Получают соединение Хс, выход 66,6%, т. пл. 144—146° (спирт-бензол). R_f 0,44 (бензол-ацетон, 1:1). Найдено, %: C 61,54; H 7,63; N 9,85. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 61,20; H 7,56; N 9,51. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3420—3200 (OH, NH, NH_2); 1650 ($\text{NC}=\text{O}$); 1610, 1580 ($\text{C}=\text{C}$ аром.).

ԱՐԻԼՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՆԿԱՐԲՈՆԱԹՐԻԼԻ ՆԻՏՐԻԼԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԵՎ ԱՆՋԱՏՎԱԾ ԻՉՈՔՐՈՄԱՆՈՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ Ե Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 3,4-դիմեթօքսիֆենիլցիկլոպենտանկարբոնաթթվի նիտրիլի քլորմեթիլացման ռեակցիան և անջատված իզոքրոմանոնի հիդրոլիզը, վերականգնումը և բրոմացումը:

THE STUDIES OF THE CHLORMETHYLATION OF ARYLCYCLOPENTANECARBONITRILE AND SOME REACTION OF THE SELECTED ISOCHROMANE

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARIAN

The reaction of chlormethylation of 4,4-dimethoxyphenylcyclopentancarbonitrile have been investigated. On the basis of selected Isochromane the reactions of hydrolysis, reduction and bromination have been carried on.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kamochi Y., Watanabe Y. — *Heterocycles*, 1987, v. 29, p. 2385.
2. McCorcindale N. J., McCulloch A. W. — *Tetrah.*, 1971, v. 27, p. 4653.
3. Stephen T. — *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 178.

Химический журнал Армении, т. 48, № 1—3, стр. 97—102 (1995 г.)

УДК 547.952.9

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛОПИРИДАЗИНОВ НА ОСНОВЕ 4-ГАЛОГЕНГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИН-5-ОНОВ

Ж. В. КАЗАРЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН, Р. С. ВАРТАНЯН и Ш. П. МАМБРЕЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 14 III 1994

Осуществлен синтез 4-галоген (бром, хлор) гексагидропиридазин-5-онов. Полученные галогенкетоны использованы для синтеза 4-тиазагексагидропиридазин-5-она, приведенного далее в реакции гетероциклизации.

Библ. ссылок 3.

В продолжение систематических исследований по синтезу и превращениям гексагидропиридазинов [1] в настоящей работе предлагаются способы синтеза новых функциональных производных гексагидропиридазина и, в частности, 4-галоген (бром, хлор) гексагидропиридазин-5-онов, которые могут явиться удобными многофункциональными исходными соединениями.

Для получения указанных галогенкетонов была использована реакция 4+2 циклоприсоединения метилового эфира азодикарбоновой кислоты с 2-метокси-3-хлорбутadiеном, диеном, по всей вероятности, впервые используемым в реакции Дильса-Альдера. Полученный при этом 1,2-бисалкоксихарбонил-4-метокси-5-хлор-1,2,3,6-тетрагидропиридазин (I) далее был подвергнут кислотному гидролизу в ожидаемый 4-хлоргексагидропиридазин-5-он (II).

