

кумарина (продукт реакции Пехмана [3]), который подвергается внутримолекулярной циклизации за счет атаки нуклеофильной гидроксильной группы по β -углеродному атому аллильного радикала. Обработкой фурокумарина I пятисернистым фосфором в пиридине или ксиоле получен 2-метил-4-тиоксо-2,3-дигидрофуро[3,2-с]хромен (II).

2-Метил-2,3-дигидрофуро[3,2-с]кумарин (I). Выход 59%. $T_{пл}$ 135 °C (ксиол). R_f 0,76 (ксиол—этилацетат, 1 : 1). Найдено, %: С 71,57, Н 4,59. $C_{12}H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 71,29, Н 4,98. ИК спектр: 1630 (С=С), 1670 cm^{-1} (С=О). Спектр ПМР ($CDCl_3 + DMSO$): 1,5 (3Н, д, CH_3), 3,1 (2Н, д, CH_2), 4,5 (Н, м, CH), 7,2..8,0 м. д. (4Н, м, аром.).

2-Метил-4-тиоксо-2,3-дигидрофуро[3,2-с]хромен (II). Выход 65%. $T_{пл}$ 75 °C (петрол. эфир), R_f 0,59 (ксиол—этилацетат, 5 : 1). Найдено, %: С 66,24, Н 4,31, S 14,54. $C_{12}H_{10}O_2S$. Вычислено, %: С 66,07, Н 4,62, S 14,70. ИК спектр: 1150 (С=S), 1630 cm^{-1} (С=С).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валли Г. Б. // Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфилда. — М.: Мир, 1965. — Т. 7. — С. 7.
2. Харрисон Д. М. // Общая органическая химия / Под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1985. — Т. 9. — С. 178.
3. Shah V. R., Bose J. L., Shah R. C. // J. Org. Chem. — 1960. — Vol. 25. — P. 677.

А. А. Аветисян, И. Л. Александян, А. Г. Алванджян

Ереванский государственный университет,
Ереван 375049

ХГС. — 1996. — № 7 — С.1002.

Поступило в редакцию 16.04.96

КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ИЗОМЕРИЯ В РЯДУ β -ГИДРОКСИОКСОЕНАМИНОВ.

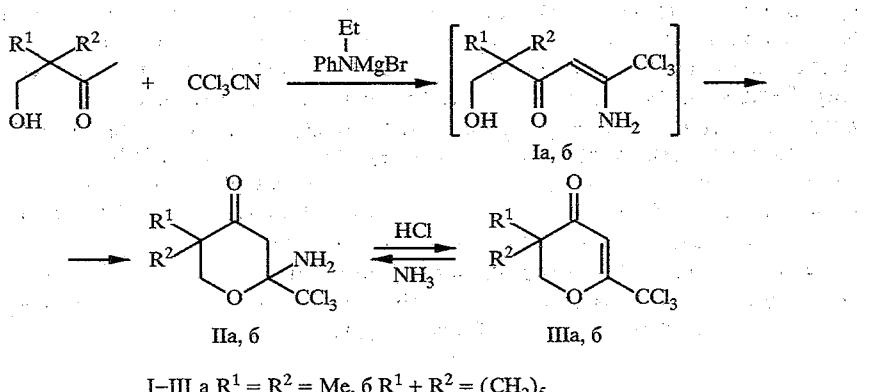
СИНТЕЗ 2-АМИНО-5,5-ДИАЛКИЛ-2-ТРИХЛОРМЕТИЛ- 4-ТЕТРАГИДРОПИРОНОВ И 5,5-ДИАЛКИЛ-2-ТРИХЛОРМЕТИЛ- 4-ДИГИДРОПИРОНОВ

Ранее одним из нас было показано [1], что взаимодействие трихлорацетонитрила с диацетоновым спиртом в качестве метиленовой компоненты в присутствии N-этил-N-фениламиномагнийбромида ведет к получению 2-амино-6-гидрокси-6-метил-1,1,1-трихлор-2-гептен-4-она, устойчивого при хранении и существующего только в ациклической форме.

Мы нашли, что при замене диацетонового спирта на его изомер с гем-диметильной группой при карбонильном углеродном атоме — 4-гидрокси-3,3-диметил-2-бутанон — реакция с трихлорацетонитрилом не останавливается на стадии открытой гидроксиоксоенаминовой формы (Ia), а сопровождается ее самопроизвольной циклизацией в 2-амино-5,5-диметил-2-трихлорметил-4-тетрагидропирон (IIa). Аналогично протекает и конденсация трихлорацетонитрила с 1-ацетил-1-гидроксиметилциклогексаном, которая приводит к спиротетрагидропирону (IIb). Соединения IIa,b выделяли при разложении медных хелатов сероводородом, причем β -гидроксиоксоенамины Ia,b не были обнаружены даже в качестве примесей.

Тетрагидропироны IIa,b при обработке конц. HCl при комнатной температуре почти с количественным выходом превращаются в дигидропироны IIIa,b, которые в свою очередь легко присоединяют аммиак в метанольном растворе и дают соединения IVa,b.

Обнаруженная самопроизвольная циклизация β -гидроксиоксоенаминов Ia,b в тетрагидропироны IIa,b представляет собой первый пример кольчано-цепной изомерии в ряду алифатических енаминов с β -кетольным



фрагментом и связана, по-видимому, со стерическим влиянием гем-диалкильной группы при карбонильном углеродном атоме на конформационную подвижность молекулы. Ближайшим аналогом этой реакции может служить циклизация иминов 5-гидроксипентаналя в 2-алкиламиноэтрагидроцираны [2].

2-Амино-5,5-диметил-2-трихлорметил-4-тетрагидропирон (Ша). Выход 15%. $T_{\text{пп}}$ 116...117 °C (спирт). ИК спектр (вазелиновое масло): 3410, 3330 (NH₂), 1710 (C=O), 1620 см⁻¹ (NH₂). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,02 (3H, с, CH₃), 1,32 (3H, с, CH₃), 2,07 (2H, с, NH₂), 2,54, 3,32 (2H, д, д, $J = 14,8$ Гц, 3-CH₂), 3,68, 4,14 м. д. (2H, д, д, $J = 11,0$ Гц, 6-CH₂). Найдено, %: C 37,06, 37,03, H 4,60, 4,62, N 5,25, 5,24. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 36,88, H 4,64, N 5,38.

2-Амино-5,5-пентаметилен-2-трихлорметил-4-тетрагидропиран (IIб). Выход 45 %. T_{mp} 130...131 °C (спирт). ИК спектр (вазелиновое масло): 3420, 3330, 3210 (NH₂), 1710 (C=O), 1620 см⁻¹ (NH₂). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,1...1,9 (10Н, м, циклогексановое кольцо), 2,04 (2Н, с, NH₂), 2,50, 3,32 (2Н, д, д, $J = 14,5$ Гц, 3-CH₂), 3,95, 4,03 м. д. (2Н, д, д, $J = 11,4$ Гц, 6-CH₂). Найдено, %: C 44,02, 44,06, H 5,56, 5,40, N 4,60, 4,44. $C_{11}H_{16}Cl_3NO_2$. Вычислено, %: C 43,95, H 5,37, N 4,66.

5,5-Диметил-2-трихлорметил-4-дигидропиран (IIIa). Выход 92%. $T_{\text{пл}}$ 85...86 °C (пентан). ИК спектр (вазелиновое масло): 1690 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,16 (6Н, с, 2CH_3), 4,30 (2Н, с, CH_2), 6,10 м. д. (1Н, с, =CH). Найдено, %: С 39,56, 39,26, Н 3,69, 3,78. $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 39,46, Н 3,73.

5,5-Пентаметилен-2-трихлорметил-4-дигидропиран (Ш6). Выход 90%. $T_{\text{пл}}$ 67...68 °C (гексан). ИК спектр (вазелиновое масло): 1690 (C=O), 1620 см⁻¹ (C=C). Спектр ПМР (CDCl_3): 1,2...1,9 (10H, м, циклогексановое кольцо), 4,44 (2H, с, CH_2), 6,05 м. д. (1H, с, =CH). Найдено, %: C 46,66, 46,56, H 4,61, 4,77. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 46,59, H 4,62.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сосновских В. Я., Овсянников И. С. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 89.
 2. Жданов С. Л., Потехин А. А. // ХГС. — 1977. — № 3. — С. 417.

В. Я. Сосновских, М. Ю. Мельников

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького, Екатеринбург 620083
ХГС. — 1996. — № 7. — С. 1003.

Поступило в редакцию 25.01.96