

кумарина (продукт реакции Пехмана [3]), который подвергается внутримолекулярной циклизации за счет атаки нуклеофильной гидроксильной группы по  $\beta$ -углеродному атому аллильного радикала. Обработкой фурукумарина I пятисернистым фосфором в пиридине или ксилоле 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 (ксилол).  $R_f$  0,76 (ксилол—этилацетат, 1 : 1). Найдено, %: C 71,57, H 4,59.  $C_{12}H_{10}O_3$ . Вычислено, %: C 71,29, H 4,98. ИК спектр: 1630 (C=C), 1670  $cm^{-1}$  (C=O). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ +ДМСО): 1,5 (3H, д,  $CH_3$ ), 3,1 (2H, д,  $CH_2$ ), 4,5 (H, м, CH), 7,2...8,0 м. д. (4H, 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 (ксилол—этилацетат, 5 : 1). Найдено, %: C 66,24, H 4,31, S 14,54.  $C_{12}H_{10}O_2S$ . Вычислено, %: C 66,07, H 4,62, S 14,70. ИК спектр: 1150 (C=S), 1630  $cm^{-1}$  (C=C).

#### 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. Алексанян, А. Г. Алванджян

Ереванский государственный университет,  
Ереван 375049

Поступило в редакцию 16.04.96

ХГС. — 1996. — № 7 — С.1002.

#### КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ИЗОМЕРИЯ В РЯДУ $\beta$ -ГИДРОКСИОКСОЕНАМИНОВ.

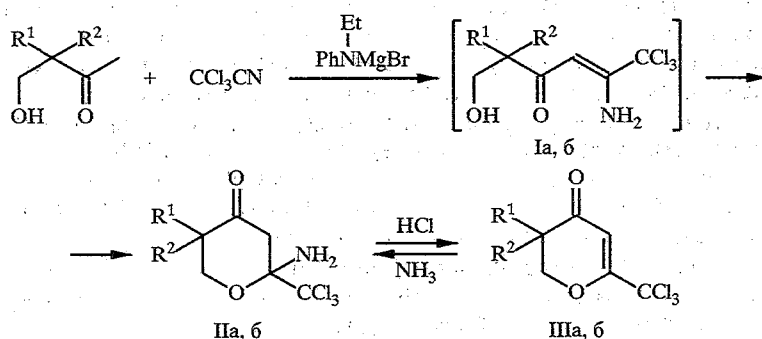
#### СИНТЕЗ 2-АМИНО-5,5-ДИАЛКИЛ-2-ТРИХЛОРМЕТИЛ- 4-ТЕТРАГИДРОПИРОНОВ И 5,5-ДИАЛКИЛ-2-ТРИХЛОРМЕТИЛ- 4-ДИГИДРОПИРОНОВ

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 спиротетрагидропиرون (IIб). Соединения IIa,б выделяли при разложении медных хелатов сероводородом, причем  $\beta$ -гидрокси-оксоенамины Ia,б не были обнаружены даже в качестве примесей.

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

Обнаруженная самопроизвольная циклизация  $\beta$ -гидроксиоксоенаминов Ia,б в тетрагидропироны IIa,б представляет собой первый пример кольчато-цепной изомерии в ряду алифатических енаминов с  $\beta$ -кетольным



I–III a  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ , б  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$

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-гидроксипентанала в 2-алкиламинотетрагидропираны [2].

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

**2-Амино-5,5-пентаметил-2-трихлорметил-4-тетрагидропирон (IIб).** Выход 45%.  $T_{\text{пл}}$  130...131 °C (спирт). ИК спектр (вазелиновое масло): 3420, 3330, 3210 ( $\text{NH}_2$ ), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1620  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,1...1,9 (10H, м, циклогексановое кольцо), 2,04 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ), 2,50, 3,32 (2H, д, д,  $J=14,5$  Гц, 3- $\text{CH}_2$ ), 3,95, 4,03 м. д. (2H, д, д,  $J=11,4$  Гц, 6- $\text{CH}_2$ ). Найдено, %: С 44,02, 44,06, Н 5,56, 5,40, N 4,60, 4,44.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 43,95, Н 5,37, N 4,66.

**5,5-Диметил-2-трихлорметил-4-дигидропирон (IIIa).** Выход 92%.  $T_{\text{пл}}$  85...86 °C (пентан). ИК спектр (вазелиновое масло): 1690 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1615  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,16 (6H, с, 2 $\text{CH}_3$ ), 4,30 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ), 6,10 м. д. (1H, 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-Пентаметил-2-трихлорметил-4-дигидропирон (IIIб).** Выход 90%.  $T_{\text{пл}}$  67...68 °C (гексан). ИК спектр (вазелиновое масло): 1690 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1620  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,2...1,9 (10H, м, циклогексановое кольцо), 4,44 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ), 6,05 м. д. (1H, с, =CH). Найдено, %: С 46,66, 46,56, Н 4,61, 4,77.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 46,59, Н 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