

**5а-Пирролидино-5,5а,7,8-тетрагидро-1,2,5-тиадиазоло[3,4-*d*] оксазоло[2,3-*b*]- (7Н)-пиримидин-4-он (IIa).** К взвеси 0,2 г (1 ммоль) соединения Ia в 30 мл метанола добавляют 2-кратный избыток пирролидина. В течение 30 мин осадок переходит в раствор, а затем выделяются белые игольчатые кристаллы. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством метанола и сушат на воздухе. Получают 0,25 г (95%) соединения IIa,  $T_{пл}$  180...182 °С.  $M^+$  267. ИК спектр (вазелиновое масло): 3360, 1660, 1650  $см^{-1}$ . Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 1,95 (4Н, м, 2CH<sub>2</sub>), 3,68 (4Н, м, 2CH<sub>2</sub>), 3,73 (2Н, т,  $J = 5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 4,37 (2Н, т,  $J = 5$  Гц, CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 44,90, Н 4,90, N 26,26.  $C_{10}H_{13}N_5O_2S$ . Вычислено, %: С 44,94, Н 4,87, N 26,22.

**5а-Пирролидино-5,5а,7,8-тетрагидро-1,2,5-селенадиазоло[3,4-*d*] оксазоло[2,3-*b*]- (7Н)-пиримидин-4-он (IIб).** К взвеси 0,24 г (1 ммоль) соединения Ib в 20 мл метанола добавляют избыток пирролидина. После того как осадок растворится, реакционную массу разбавляют диэтиловым эфиром и охлаждают. Выделившиеся желтые игольчатые кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 0,28 г (90%) соединения IIб,  $T_{пл}$  180...185 °С.  $M^+$  314. ИК спектр (вазелиновое масло): 3300, 1630, 1620  $см^{-1}$ . Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 1,99 (4Н, м, 2CH<sub>2</sub>), 3,70 (4Н, м, 2CH<sub>2</sub>), 4,07 (2Н, т,  $J = 5$  Гц, CH<sub>2</sub>), 4,47 (2Н, т,  $J = 5$  Гц, CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 38,26, Н 4,20, N 22,23.  $C_{10}H_{13}N_5O_2Se$ . Вычислено, %: С 38,22, Н 4,14, N 22,29.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Ю. И., Явовольский А. А., Кукленко Е. А., Тимофеев О. С. // ХГС. — 1991. — № 2. — С. 272.
2. Ременников Г. Я., Пироженко В. В., Дяченко И. А. // ХГС. — 1992. — № 1. — С. 101.
3. Henk C. van der Plas, Valery N. Charushin, Beb van Veldhuizen // J. Org. Chem. — 1983. — Vol. 48. — P. 1354.

А. А. Явовольский, Е. А. Кукленко, В. Я. Горбатюк,  
Э. И. Иванов, Р. Ю. Иванова

Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Одесса 270080

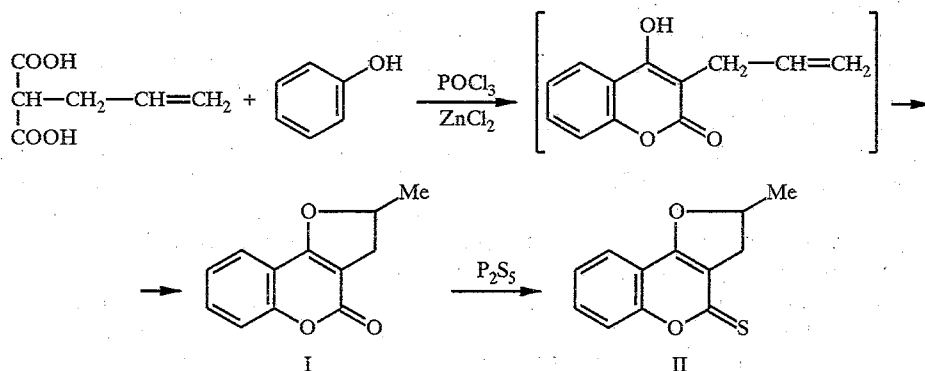
Поступило в редакцию 25.05.96

ХГС. — 1996. — № 7 — С. 1001.

#### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-МЕТИЛ-2,3-ДИГИДРОФУРО[3,2-*c*]КУМАРИНА

Фурукумарины представляют собой важный класс природных соединений и обладают ценными физиологическими свойствами [1, 2].

В результате выдерживания фенола с аллилмалоновой кислотой при 60...70 °С в присутствии хлорокиси фосфора и хлористого цинка синтезирован 2-метил-2,3-дигидрофуро[3,2-*c*]кумарин (I). Соединение I образуется, по-видимому, в результате циклизации 3-аллил-4-гидрокси-



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 °С (ксилон).  $R_f$  0,76 (ксилон—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 (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 °С (петрол. эфир),  $R_f$  0,59 (ксилон—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 (C=S), 1630  $cm^{-1}$  (C=C).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вали 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 компонентны 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  $\beta$ -гидроксиоксоенамины 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 IIa,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