

5a-Пирролидино-5,5a,7,8-тетрагидро-1,2,5-тиадиазоло[3,4-*d*] оксазоло[2,3-*b*]-(*7H*)-пиридин-4-он (Па). 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 Па, $T_{пл}$ 180...182 °C. M^+ 267. ИК спектр (вазелиновое масло): 3360, 1660, 1650 cm^{-1} . Спектр ПМР ($\text{ДМСО}-\text{D}_6$): 1,95 (4Н, м, 2CH_2), 3,68 (4Н, м, 2CH_2), 3,73 (2Н, т, $J = 5 \text{ Гц}$, CH_2), 4,37 (2Н, т, $J = 5 \text{ Гц}$, CH_2). Найдено, %: C 44,90, H 4,90, N 26,26. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 44,94, H 4,87, N 26,22.

5a-Пирролидино-5,5a,7,8-тетрагидро-1,2,5-селенадиазоло[3,4-*d*] оксазоло[2,3-*b*]-(*7H*)-пиридин-4-он (Пб). 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 Pb, $T_{пл}$ 180...185 °C. M^+ 314. ИК спектр (вазелиновое масло): 3300, 1630, 1620 cm^{-1} . Спектр ПМР ($\text{ДМСО}-\text{D}_6$): 1,99 (4Н, м, 2CH_2), 3,70 (4Н, м, 2CH_2), 4,07 (2Н, т, $J = 5 \text{ Гц}$, CH_2), 4,47 (2Н, т, $J = 5 \text{ Гц}$, CH_2). Найдено, %: C 38,26, H 4,20, N 22,23. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{Se}$. Вычислено, %: C 38,22, H 4,14, N 22,29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Ю. И., Яволовский А. А., Кукленко Е. А., Тимофеев О. С. // ХГС. — 1991. — № 2. — С. 272.
2. Ремеников 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. Яволовский, Е. А. Кукленко, В. Я. Горбатюк,
Э. И. Иванов, Р. Ю. Иванова

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

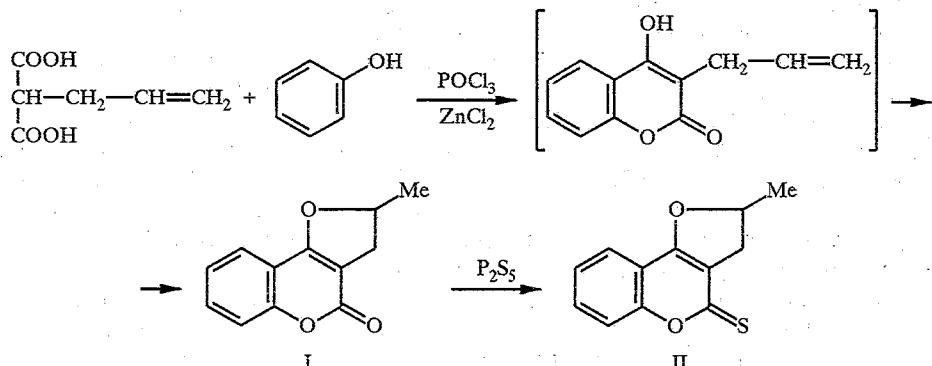
Поступило в редакцию 25.05.96

ХГС. — 1996. — № 7 — С. 1001.

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

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

В результате выдерживания фенола с аллилмалоновой кислотой при 60...70 °C 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 β -углеродному атому аллильного радикала. Обработкой фурокумарина I пятисернистым фосфором в пиридине или ксилоле получен 2-метил-4-тиоксо-2,3-дигидрофуро[3,2-*c*]хромен (II).

2-Метил-2,3-дигидрофуро[3,2-*c*]кумарин (I). Выход 59%. $T_{\text{пл}}$ 135 °C (ксилол). R_f 0,76 (ксилол—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 ($\text{CDCl}_3 + \text{ДМСО}$): 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-*c*]хромен (II). Выход 65%. $T_{\text{пл}}$ 75 °C (петрол. эфир), R_f 0,59 (ксилол—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-ТРИХЛОМЕТИЛ- 4-ТЕТРАГИДРОПИРОНОВ И 5,5-ДИАЛКИЛ-2-ТРИХЛОМЕТИЛ- 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-трихлометил-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