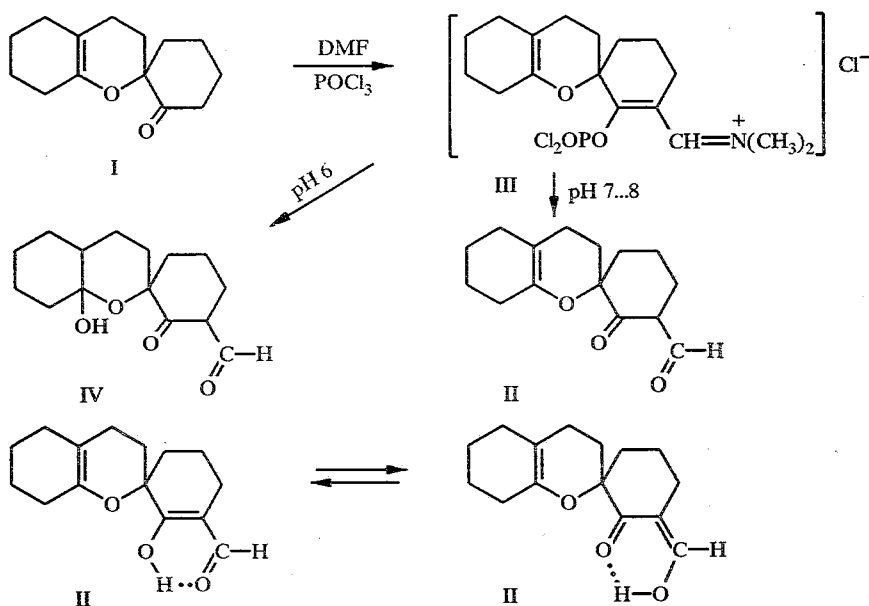


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ФОРМИЛИРОВАНИЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СПИРОГИДРОХРОМАНОВ

В литературе отсутствуют сведения о реакциях по α -метиленовому звену конденсированных спирогидрохроманов, содержащих в положении С₂ гетероцикла циклогексаноновый фрагмент.

Нами найдена новая область применения реакции Вильсмейера—Хаака для функционализации 3,4,5,6,7,8-гексагидроспиро(хромен-2,1'-циклогексан)она-2' (I). При действии на последний N,N-диметилформамида и оксохлорида фосфора в абсолютном бензоле в зависимости от условий обработки реакционной массы она протекает по двум направлениям:



При pH 7...8 (NaOH) возникает 3'-формил-3,4,5,6,7,8-гексагидроспиро(хромен-2,1'-циклогексан)он-2' (II); при pH 6, вероятно, одновременно с гидролизом интермедиата III имеет место протонирование связи С=С дигидропиранового цикла и, как результат, возникновение замещенного полукеталя-9-гидрокси-3'-формил-3,4,5,6,7,8-гексагидроспиро(хромен-2,1'-циклогексан)она-2' (IV).

Показано, что в CH₂Cl₂ спирогидрохроман II способен образовывать как внутримолекулярную (ВВС, 3587 см⁻¹), так и межмолекулярную (ММС, 3290 см⁻¹) водородные связи, что следует из данных ИК спектров, полученных для растворов разных концентраций. Методом MNDO/M [1] для таутомерных форм IIa и IIб рассчитаны энергии ВВС (соответственно 31,77 и 34,69 кДж/моль) и энтальпии образования (-535,46 и -540,89 кДж/моль), свидетельствующие об их термодинамической равноценности. Энергия активации процесса переноса протона характеризуется величиной 43,05 кДж/моль,

что находится в соответствии с данными работы [2] и отвечает константе скорости переноса $k \sim 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H сделан вывод о преимущественной енолизации альдегидной функции. Полученные результаты позволяют прогнозировать синтез новых гетероциклических соединений на основе формилзамещенных спирогидрохроманов. Соединение I с выходом 63% получено по методике, описанной в работе [3].

3'-Формил-3,4,5,6,7,8-гексагидроспиро(хромен-2,1'-циклогексан)он-2' (II). К перемешиваемой при 5...6 °С смеси 8,2 г (0,054 моль) свежеперегнанной POCl_3 , 20 мл абсолютного бензола, 1,97 г (0,027 моль) ДМФА добавляют 6 г (0,027 моль) соединения I. Температура поднимается до 75...80 °С, ее поддерживают 24 ч. Нейтрализуют раствор карбонатом натрия до pH 7...8, экстрагируют хлороформом (2 × 30 мл), сушат сульфатом магния. Отгоняют растворитель, получают 3,84 г (57,3%) II. $T_{\text{пл}}$ 186...187 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО): 5,21 (C=C—H); 3,15 м. д. (—OH).

9-Гидрокси-3'-формил-3,4,5,6,7,8-гексагидроспиро(хромен-2,1'-циклогексан)он-2' (IV). Из 10 г (0,045 моль) спирана I, 11 г (0,09 моль) POCl_3 в 20 мл абсолютного бензола и 3,32 г (0,045 моль) ДМФА аналогично описанному выше при pH 6 получают 6,03 г (53,5%) соединения IV. $T_{\text{пл}}$ 132...133 °С (с разложением). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО): 9,03 (O=C—H); 3,05 м. д. (—OH).

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bliznyuk A. A., Voityuk A. A.* // J. Mol. Struct. (Theochem). — 1988. — Vol. 164. — P. 343.
2. *Вилков Л. В., Пентин Ю. А.* Физические методы исследования в химии. Структурная и оптическая спектроскопия. — М.: Высшая школа, 1987. — 367 с.
3. *Федотова О. В., Липатова Е. В., Решетов П. В., Плотников О. П., Харченко В. Г.* // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1320

О. В. Федотова, Е. В. Липатова, Д. А. Цимбаленко, А. А. Щербаков

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410026,
Россия
e-mail: pankratov@schnit.saratov.su

Поступило в редакцию 18.12.97

С-АЦИЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОБОГАЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗОЦИАНАТОМ КИРСАНОВА — НОВЫЙ СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГРУППИРОВОК В МОЛЕКУЛЫ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Арилсульфонилоцианаты используются для С-ацилирования электронобогатенных азотистых гетероциклов [1], причем наиболее активным является хлорсульфонилоцианат (изоцианат Графа), который ацилирует не только азот-, но и кислородсодержащие гетероциклы [2]. Имеется пример С-ацилирования 2-метилиндолизина изоцианатодиалкилфосфорными кислотами [3]. Можно было предположить, что среди изоцианатов кислот фосфора наиболее активным в реакциях С-ацилирования будет дихлорангидрид изоцианатофосфорной кислоты (изоцианат Кирсанова) [4]. Действительно, N-метилпиррол, индол, 2-метилфуран взаимодействуют с изоцианатом Кирсанова с образованием дихлорангидридов N-гетариламидофосфорных кислот Па,б — ключевых веществ для синтеза множества производных. Присоединение протекает по обычному месту электрофильной атаки в названных гетероциклах. Полученные дихлорангидриды Па—в взаимодействием с морфолином превращены в соответствующие диамидофосфаты Ша—в.