

М. Ю. Арсеньева, В. Г. Арсеньев

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ НОВОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ
4Н,7Н-ФУРО[3',4':6,7]ЦИКЛОГЕПТА[1,2-*b*]ПИРАНА

8-Гидрокси-1,3-диметил-4Н-циклогепта[*c*]фуран-4-он взаимодействует с ари-лиденмалонитрилами, образуя, подобно 1,3-оксоенолам, соответствующие кон-денсированные 2-амино-4Н-пираны. Аналогичная реакция с 3-(дицианометиле)-индолинонами-2 дает спироциклические 2-амино-4Н-пираны. На основе енамино-нитрильного фрагмента новых пиранов последовательным взаимодействием с триэтоксиметаном и, далее, с водным аммиаком формируется 4-аминопирими-диновый цикл.

Ключевые слова: 2-амино-4Н-пиран, 4-аминопиримидин, бензилиденмалонитрил, гидрокситропон, енол, пирано[2,3-*d*]пиримидин, трополон, тропон, при-соединение по Михаэлю.

2-Амино-4Н-пираны на протяжении не одного десятилетия вызывают интерес исследователей [1–4]. Этот интерес объясняется перспективами их применения в качестве лекарственных средств для лечения заболе- ваний центральной нервной системы (слабоумия, болезни Паркинсона) [5], артритов, склероза, опухолей [6], артериальной гипертензии [7]. Также привлекают сравнительная простота их синтеза и возможность использования в качестве синтонов для получения более сложных конден- сированных систем [8–10].

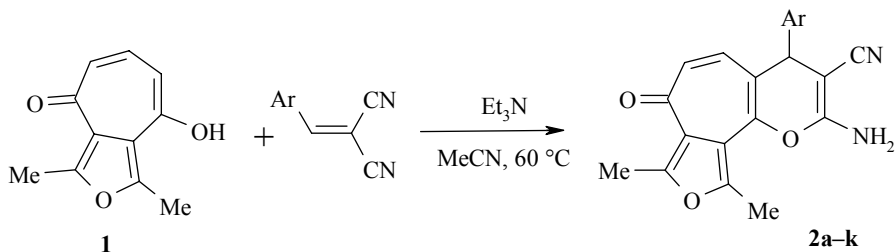
Целью данного исследования является синтез конденсированных 2-амино-3-циано-4Н-пиранов из 8-гидрокси-1,3-диметилциклогепта[*c*]-фуран-4-она (**1**) и некоторых илиденпроизводных малонитрила.

Многочисленные предшествующие исследования показали, что илиден-малонитрилы образуют 2-амино-3-циано-4Н-пираны при взаимодей- ствии с активными енолами разнообразного строения – электроно-обогащенными фенолами, нафтолами, карбо- и гетероциклическими 1,3-оксоенолами [1–4].

Ставшее доступным сравнительно недавно соединение **1** также представляет собой типичный енол (точнее, винилог циклического 1,3-оксоенола – 1,5-оксодиенол). Об этом свидетельствуют его ИК и ЯМР ¹H спектры, а также физические свойства – это желтое вещество со сравнительно высокой температурой плавления и низкой растворимостью в неполярных или малополярных растворителях [11].

Ранее ни сам гидрокситропон **1**, ни его бензоаннелированные аналоги в подобные реакции с ненасыщенными нитрилами не вводились. Эти реакции не были исследованы и для моноциклических гидрокситропонов. Поэтому их изучение представляет интерес, а ожидаемые продукты, содержащие уже показавший свою лекарственную активность 2-амино-

4Н-пирановый фрагмент и гетероаннелированную тропоновую циклическую систему, также проявляющую разнообразную активность в составе природных и синтетических соединений [12], могут обладать полезной физиологической активностью.



2 a Ar = 4-MeOC₆H₄, **b** Ar = 4-EtOC₆H₄, **c** Ar = 4-MeSC₆H₄, **d** Ar = 4-FC₆H₄,
e Ar = 4-BrC₆H₄, **f** Ar = 2-FC₆H₄, **g** Ar = 2-ClC₆H₄, **h** Ar = 3,4-OCH₂OC₆H₃,
i Ar = 2,4-Cl₂C₆H₃, **j** Ar = Ph, **k** Ar = 2-тиенил

Было обнаружено, что гидрокситропон **1** легко взаимодействует с арилиденовыми производными малонитрила с образованием ожидаемых 2-амино-4Н-пиранов **2a–k**. Реакция протекает в мягких условиях в ацетонитриле при температуре 50–60 °С после прибавления каталитических количеств пиперидина или триэтиламина и характеризуется выходами 30–80%.

Поскольку результат реакции соответствовал ожидаемому, то для ее описания пригоден ранее предлагавшийся для подобных реакций механизм. По-видимому, электрофильная атака направляется в положение 7 исходного гидрокситропона, после чего аддукт михаэлевского типа претерпевает внутримолекулярную циклизацию, образуя соединение **2**.

Пиран **2a** был успешно синтезирован и трехкомпонентной конденсацией, когда во взаимодействие вводился гидрокситропон **1**, 4-метоксибензальдегид и малонитрил в эквимолярных количествах. Однако в этом случае получается менее чистый продукт, и после его повторных перекристаллизаций итоговый выход оказывается ниже, чем при использовании готового илиденпроизводного.

Соединения **2a–k** представляют собой желтые кристаллические вещества, мало растворимые в хлороформе и спирте, хорошо растворимые в пиридине и ДМФА.

Спектры ЯМР ¹Н продуктов **2a–k** содержат сигналы метильных групп фуранового кольца в виде трехпротонных синглетов при 2.50–2.75 и 2.68–2.75 м. д., два дублета метиновых протонов семичленного цикла при 6.05–6.20 и 6.20–6.65 м. д., сигнал пиранового протона в области 4.20–4.90 м. д. Уширенный синглет протонов аминогруппы в спектрах ЯМР ¹Н соединений, записанных в ДМСО-d₆, проявляется в области 7.00–7.15, а в спектрах, полученных в CDCl₃ – в области 4.50–4.60 м. д.

В ИК спектрах соединений **2a–k** содержатся полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей аминогруппы N–H при 3153, нитрильной группы при 2180–2193, сопряженного карбонила при 1666–1693 см⁻¹.

Характеристики синтезированных соединений

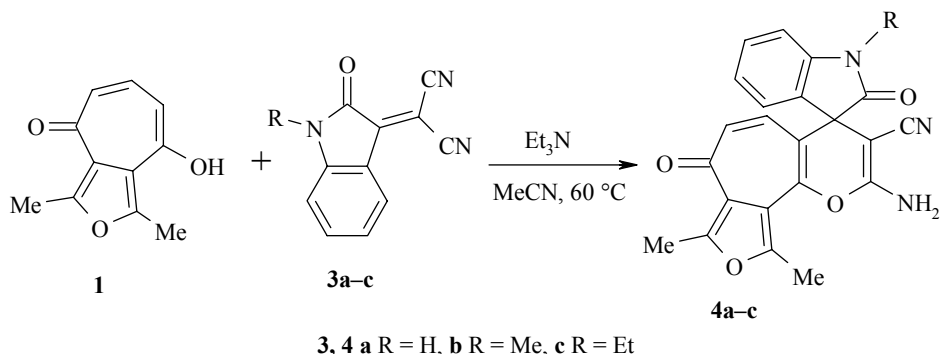
Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T _{пл.} , °C	Выход, %
		C	H	N		
2a	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄	<u>70.81</u>	<u>4.67</u>	<u>7.55</u>	246–248	82
		70.58	4.85	7.48		
2b	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₄	<u>71.41</u>	<u>4.97</u>	<u>7.30</u>	274–276	44
		71.12	5.19	7.21		
2c	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	<u>67.51</u>	<u>4.67</u>	<u>7.01</u>	259–261	57
		67.67	4.65	7.17		
2d	C ₂₁ H ₁₅ FN ₂ O ₃	<u>69.56</u>	<u>4.27</u>	<u>7.72</u>	230–232	42
		69.61	4.17	7.73		
2e	C ₂₁ H ₁₅ BrN ₂ O ₃	<u>59.12</u>	<u>3.73</u>	<u>6.42</u>	280–282	45
		59.59	3.57	6.62		
2f	C ₂₁ H ₁₅ FN ₂ O ₃	<u>69.82</u>	<u>4.11</u>	<u>7.67</u>	256–258	53
		69.61	4.17	7.73		
2g	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₃	<u>66.59</u>	<u>3.91</u>	<u>7.31</u>	277–279	52
		66.58	3.99	7.40		
2h	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₅	<u>67.75</u>	<u>4.27</u>	<u>7.21</u>	277–279 (разл.)	63
		68.04	4.15	7.21		
2i	C ₂₁ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₃	<u>61.10</u>	<u>3.35</u>	<u>6.73</u>	252–254	59
		61.03	3.41	6.78		
2j	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₃	<u>73.22</u>	<u>4.69</u>	<u>8.43</u>	260–262	32
		73.24	4.68	8.13		
2k	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	<u>65.19</u>	<u>3.77</u>	<u>8.29</u>	272–273	54
		65.13	4.03	7.99		
4a	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₄	<u>68.61</u>	<u>3.99</u>	<u>10.77</u>	>350 (разл.)	75
		68.57	3.92	10.90		
4b	C ₂₃ H ₁₇ N ₃ O ₄	<u>69.03</u>	<u>4.39</u>	<u>10.71</u>	336–337 (разл.)	28
		69.17	4.29	10.52		
4c	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₄	<u>69.70</u>	<u>4.69</u>	<u>10.46</u>	265–267	56
		69.72	4.63	10.16		
5	C ₂₅ H ₂₂ N ₂ O ₅	<u>69.38</u>	<u>5.09</u>	<u>6.65</u>	160–162	53
		69.76	5.15	6.51		
7	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	<u>69.02</u>	<u>4.75</u>	<u>10.68</u>	244–246	46
		68.82	4.77	10.47		

С целью синтеза спироаннелированных 4Н-пиранов исходный гидрокситропон **1** ввели во взаимодействие с рядом илиденпроизводных малонитрила, полученных из таких циклических кетонов, как изатин, N-алкилизатины, нингидрин, циклогексанон.

Успешными оказались реакции с производными изатина **3a–c**. Взаимодействие протекает в тех же условиях, что и реакция гидрокситропона **1** с арилиденмалонитрилами. С хорошими выходами образуются спиросоединения **4a–c**.

В спектрах ЯМР ¹H продуктов **4a–c** имеются сигналы метильных групп

фуранового кольца в виде трехпротонных синглетов при 2.60 и 2.73 м. д., два дублета метиновых протонов семичленного цикла при 5.70 и 5.95 м. д., уширенный синглет протонов аминогруппы при 6.82 или 7.35 м. д.



Поскольку в соединениях **2** и **4** атом углерода в положении 4 пиранового кольца является асимметрическим, введение в молекулу диастереотопной группы позволило бы выявить его наличие по спектру ЯМР ^1H . Действительно, в спектре соединения **4c** сигнал диастереотопной метиленовой группы N-этильного фрагмента усложнен и представляет собой дублет кватретонов, а не обычный кватрет.

В ИК спектрах соединений **4a-c** содержатся полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей аминогруппы N-H при 3273 и 3153 cm^{-1} , нитрильной группы при 2180, карбонила изатинового фрагмента 1693, сопряженного карбонила 1653 cm^{-1} .

С производным нингидрина реакция протекает, по-видимому, более сложным образом, поскольку в стандартных условиях реакционная смесь сильно темнеет и выделяется смолообразный темный малорастворимый осадок, который не удалось очистить. Циклогексиленмалононитрил показал низкую реакционную способность: даже при выдерживании реакционной массы в течение нескольких суток, согласно результатам ТСХ, она содержала значительные количества непрореагировавшего гидрокситропона **1** и сложную смесь нескольких продуктов, которые не удалось разделить и идентифицировать.

Как уже было упомянуто, на основе енаминитрильного фрагмента 2-амино-3-циано-4Н-пиранов удается сформировать более сложные пиримидино-, пиридо- или пиразоло-конденсированные системы.

На примере соединения **2a** нам в две стадии удалось реализовать синтез соответствующего аннелированного 4-аминопиримидина. Сначала при часовом кипячении исходного пирана **2a** в триэтилортоформате было получено соответствующее этоксиметиленовое производное **5**. Далее его раствор в спирте обрабатывали водным аммиаком. После двухдневного выдерживания при комнатной температуре был выделен аминопиримидин **7**.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики синтезированных соединений

191

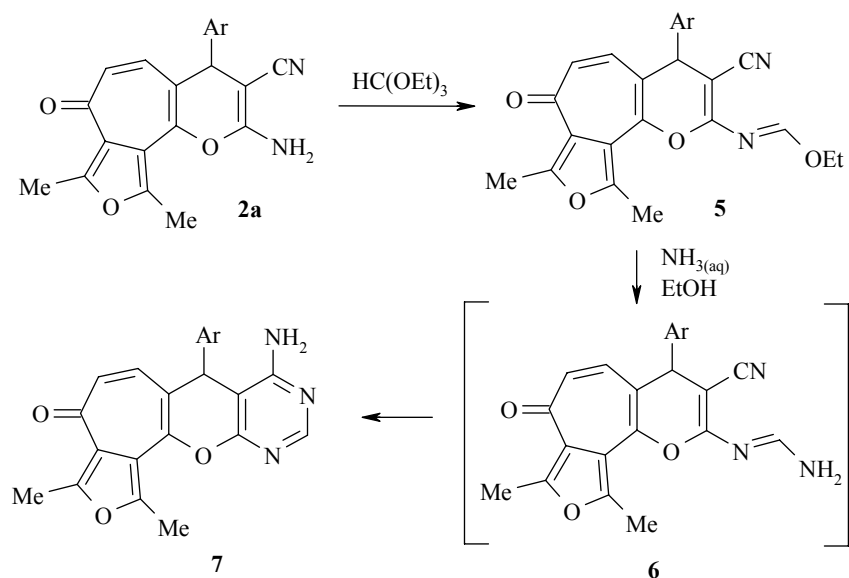
Соединение	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Спектр ЯМР ¹ H, δ м. д. (J , Гц)*
1	2	3
2a	3286, 3153, 2180, 1666, 1593, 1540, 1500, 1240, 1206	2.60 (3H, с, 10-CH ₃); 2.72 (3H, с, 8-CH ₃); 3.72 (3H, с, OCH ₃); 4.25 (1H, с, H-4); 6.05 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.43 (1H, д, $J = 13$, H-5); 6.90 (2H, д, $J = 9$, H-3'+H-5'); 7.00 (2H, уш. с, NH ₂); 7.15 (2H, д, $J = 9$, H-2'+H-6')
2b	3286, 3140, 2180, 1673, 1633, 1600, 1533, 1246, 1200	1.38 (3H, т, $J = 8$, OCH ₂ CH ₃); 2.70 (6H, с, 8-CH ₃ +10-CH ₃); 4.00 (2H, кв, $J = 8$, OCH ₂ CH ₃); 4.20 (1H, с, H-4); 4.48 (2H, уш. с, NH ₂); 6.12 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.30 (1H, д, $J = 13$, H-5); 6.82 (2H, д, $J = 9$, H-3'+H-5'); 7.15 (2H, д, $J = 9$, H-2'+H-6')
2c	3286, 3140, 2180, 1673, 1600, 1553, 1200	2.50 (3H, с, SCH ₃); 2.75 (6H, с, 8-CH ₃ +10-CH ₃); 4.28 (1H, с, H-4); 4.57 (2H, уш. с, NH ₂); 6.20 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.35 (1H, д, $J = 13$, H-5); 7.22 (2H, д, $J = 9$, H-3'+H-5'); 7.28 (2H, д, $J = 9$, H-2'+H-6')
2d	3300, 3166, 2186, 1673, 1600, 1553, 1500, 1206	2.68 (6H, с, 8-CH ₃ +10CH ₃); 4.23 (1H, с, H-4); 4.50 (2H, уш. с, NH ₂); 6.13 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.26 (1H, д, $J = 13$, H-5); 7.02 (2H, д, $J = 9$, $J = 9$, H-3'+H-5'); 7.19 (2H, д, $J = 9$, H-2'+H-6')
2e	3326, 3193, 2193, 1673, 1633, 1606, 1540, 1213	2.60 (3H, с, 10-CH ₃); 2.72 (3H, с, 8-CH ₃); 4.39 (1H, с, H-4); 6.06 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.47 (1H, д, $J = 13$, H-5); 7.10 (2H, уш. с, NH ₂); 7.22 (2H, д, $J = 9$, H-3'+H-5'); 7.55 (2H, д, $J = 9$, H-2'+H-6')
2f	3313, 3160, 2186, 1673, 1600, 1553, 1500, 1206	2.60 (3H, с, 10-CH ₃); 2.72 (3H, с, 8-CH ₃); 4.60 (1H, с, H-4); 6.07 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.43 (1H, д, $J = 13$, H-5); 7.10 (2H, уш. с, NH ₂); 7.15–7.35 (4H, м, H-3'+H-4'+H-5'+H-6')
2g	3313, 3180, 2186, 1673, 1600, 1553, 1206	2.60 (3H, с, 10-CH ₃); 2.72 (3H, с, 8-CH ₃); 4.83 (1H, с, H-4); 6.05 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.28 (1H, д, $J = 13$, H-5); 7.05 (2H, уш. с, NH ₂); 7.18–7.48 (4H, м, H-3'+H-4'+H-5'+H-6')
2h	3286, 3140, 2180, 1673, 1633, 1600, 1533, 1246, 1200	2.61 (3H, с, 10-CH ₃); 2.71 (3H, с, 8-CH ₃); 4.27 (1H, с, H-4); 5.99 (2H, с, OCH ₂ O); 6.07 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.50 (1H, д, $J = 13$, H-5); 6.70–6.78 (2H, м, H-4'+H-7'); 6.87 (1H, д, $J = 8$, H-6'); 7.00 (2H, уш. с, NH ₂)
2i	3313, 3180, 2186, 1673, 1600, 1553, 1206	2.68 (3H, с, 10-CH ₃); 2.70 (3H, с, 8-CH ₃); 4.60 (2H, уш. с, NH ₂); 4.90 (1H, с, H-4); 6.12 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.20 (1H, д, $J = 13$, H-5); 7.14 (1H, д, $J = 8$, H-6'); 7.22 (1H, д, $J = 8$, $J = 2$, H-5'); 7.40 (1H, д, $J = 2$, H-3')
2j	3300, 3153, 2186, 1673, 1593, 1553, 1206	2.62 (3H, с, 10-CH ₃); 2.72 (3H, с, 8-CH ₃); 4.34 (1H, с, H-4); 6.05 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.50 (1H, д, $J = 13$, H-5); 7.03 (2H, уш. с, NH ₂); 7.20–7.38 (5H, м, C ₆ H ₅)
2k	3433, 3140, 2180, 1673, 1633, 1600, 1553, 1193	2.61 (3H, с, 10-CH ₃); 2.68 (3H, с, 8-CH ₃); 4.72 (1H, с, H-4); 6.12 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.67 (1H, д, $J = 13$, H-5); 6.95 (1H, д, $J = 5$, $J = 3$, H-4'); 7.03 (1H, д, $J = 3$, H-3'); 7.13 (2H, уш. с, NH ₂); 7.43 (1H, д, $J = 5$, H-5')
4a	3273, 3153, 2180, 1693, 1653, 1600, 1553, 1206	2.60 (3H, с, 10-CH ₃); 2.73 (3H, с, 8-CH ₃); 5.75 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.05 (1H, д, $J = 13$, H-5); 6.92 (1H, д, $J = 8$, H-7'); 7.05 (1H, т, $J = 8$, H-5'); 7.18–7.38 (4H, м, NH ₂ +H-4'+H-6'); 10.75 (1H, с, CO-NH)

Окончание таблицы 2

1	2	3
4b	3273, 3153, 2180, 1693, 1653, 1600, 1553, 1206	2.62 (3H, c, 10-CH ₃); 2.73 (3H, c, 8-CH ₃); 3.20 (3H, c, N-CH ₃); 5.70 (1H, д, $J = 13$, H-6); 5.95 (1H, д, $J = 13$, H-5); 7.08–7.19 (2H, м, H-7'+H-5'); 7.23–7.45 (4H, м, NH ₂ +H-4'+H-6')
4c	3270, 3153, 2186, 1693, 1653, 1600, 1206	1.20 (3H, т, $J = 7$, CH ₂ CH ₃); 2.63 (3H, c, 10-CH ₃); 2.75 (3H, c, 8-CH ₃); 3.80 (2H, д, кв, $J = 7$, $J = 10$, CH ₂ CH ₃); 5.67 (1H, д, $J = 13$, H-6); 5.96 (1H, д, $J = 13$, H-5); 6.82 (2H, уш. с, NH ₂); 7.07–7.17 (2H, м, H-7'+H-5'); 7.25 (1H, д, $J = 8$, H-4'); 7.40 (1H, т, $J = 8$, H-6')
5	2193, 1660, 1626, 1606, 1560, 1233, 1180	1.37 (3H, т, $J = 7$, CH ₂ CH ₃); 2.68 (6H, c, 10-CH ₃ +8-CH ₃); 3.77 (3H, c, OCH ₃); 4.28 (1H, c, H-4); 4.38 (2H, кв, $J = 7$, CH ₂ CH ₃); 6.13 (1H, д, $J = 13$, H-6); 6.28 (1H, д, $J = 13$, H-5); 6.87 (2H, д, $J = 8$, H-3'+H-5'); 7.18 (2H, д, $J = 8$, H-2'+H-6'); 8.24 (1H, c, CH=N)
7	3393, 3153, 1653, 1606, 1540, 1260, 1193	2.61 (3H, c, 1-CH ₃); 2.83 (3H, c, 3-CH ₃); 3.68 (3H, c, OCH ₃); 4.75 (1H, c, H-7); 6.12 (1H, д, $J = 13$, H-5); 6.57 (1H, д, $J =$ 13, H-6); 6.82–6.90 (4H, м, NH ₂ +H-3'+H-5'); 7.30 (2H, д, $J = 9$, H-2'+H-6'), 8.12 (1H, c, H-10)

* Спектры ЯМР ¹H снимали в ДМСO-d₆ (соединения **2a**, **e-h**, **j,k**, **4a-c** и **7**) и CDCl₃ (соединения **2 b-d**, **i** и **5**).

В спектре ЯМР ¹H соединения **7** виден сигнал метинового протона пиримидинового кольца при 8.1, а также уширенный сигнал аминогруппы при 6.9 м. д., частично перекрывающийся сигналом протонов арильной группы. Дополнительным подтверждением произошедшей циклизации является отсутствие в ИК спектре продукта аминолиза полосы поглощения группы C≡N в области ~2180–2193 см⁻¹, которая присутствует в спектре исходного пирана **5**.



5–7 Ar = 4-MeOC₆H₄

Таким образом, 8-гидрокси-1,3-диметил-4Н-циклогепта[с]фуран-4-он **1** проявляет высокую нуклеофильную реакционную способность при взаимодействии с илиденмалонитрилами. Эти реакции приводят к образованию соответствующих ожидаемых конденсированных 2-амино-3-циано-4Н-пиранов, в том числе и спироциклических. Полученные пираны можно в две стадии превратить в пиранопиримидины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Specord IR-71 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометрах Bruker DPX-250 (250 МГц) и Varian VXR-300 Unity (300 МГц) в CDCl_3 и DMCO-d_6 . Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Varian VXR-300 Unity (75.5 МГц) в DMCO-d_6 , внутренний стандарт ТМС.

Необходимый для работы 8-гидрокси-1,3-диметил-4Н-циклогепта[с]фуран-4-он **1** был получен по разработанной ранее методике [11]. Илиденмалонитрилы получали по реакции Кневенагеля взаимодействием малонитрила и соответствующего альдегида или кетона по известным методикам.

Нитрилы 2-амино-4-((гет)арил)-8,10-диметил-7-оксо-4Н,7Н-фуро[3',4':6,7]-циклогепта[1,2-*b*]пиран-3-карбоновой кислоты 2а-к и 2-амино-8,10-диметил-2',7-диоксо-1',2'-дигидро-7Н-спиро[фуро[3',4':6,7]циклогепта[1,2-*b*]пиран-4,3'-ин-дол]-3-карбоновой кислоты 4а-с (общая методика). К суспензии 1.9 г (10 ммоль) гидрокситропана **1** в ацетонитриле при перемешивании прибавляют 10 ммоль илиденмалонитрила, 0.1 мл триэтиламина и подогревают до 50–60 °С. В большинстве случаев осадок продукта начинает выделяться через 3–5 мин. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Продукт отфильтровывают, промывают ацетонитрилом и очищают перекристаллизацией из смеси MeCN–ДМФА или дихлорэтана. Выходы продуктов составляют 32–82%. Характеристики полученных соединений приведены в таблице. Спектр ЯМР ^{13}C для **2b**: 14.3, 14.7, 16.3, 42.6, 57.4, 63.0, 111.1, 111.8, 114.7 (2С), 119.5, 119.8, 128.8 (2С), 129.4, 136.7, 137.6, 146.3, 151.1, 156.5, 157.7, 158.1, 183.6. Спектр ЯМР ^{13}C для **4b**: 14.1, 16.5, 26.6, 51.7, 54.9, 107.4, 109.3, 111.5, 117.6, 119.5, 123.7, 124.8, 129.7, 130.2, 133.2, 133.9, 143.3, 148.1, 152.2, 156.7, 159.0, 176.7, 183.4.

Нитрил 2-амино-8,10-диметил-4-(4-метоксифенил)-7-оксо-4Н,7Н-фуро[3',4':6,7]циклогепта[1,2-*b*]пиран-3-карбоновой кислоты 2а (из гидрокситропона, альдегида и малонитрила). К смеси 1.9 г (10 ммоль) соединения **1**, 12 мл (10 ммоль) 4-метоксибензальдегида и 0.66 г (10 ммоль) малонитрила в ацетонитриле при перемешивании прибавляют 0.1 мл триэтиламина и подогревают до 50–60 °С. Осадок продукта начинает выделяться через 1–2 мин. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Продукт отфильтровывают, промывают ацетонитрилом и дважды кристаллизуют из смеси MeCN–ДМФА. Выход продукта 62%.

Нитрил 2-[1-этоксиметилиденамино]-8,10-диметил-4-(4-метоксифенил)-7-оксо-4Н,7Н-фуро[3',4':6,7]циклогепта[1,2-*b*]пиран-3-карбоновой кислоты (5). Суспензию 0.5 г (1.3 ммоль) пирана **2а** кипятят в 10 мл триэтилортоформиата 1.5 ч. Образовавшийся раствор упаривают досуха, остаток растворяют в хлороформе и пропускают через небольшую колонку с оксидом алюминия, элюируя хлороформом, упаривают. Остаток кристаллизуют из смеси толуол–петролейный эфир, 1:1.

8-Амино-1,3-диметил-7-(4-метоксифенил)-4Н,7Н-фуро[3'',4'':3',4']циклогепта-[1',2':5,6]пирано[2,3-*d*]пиримидин-4-он (7). Суспензию 0.5 г (1.3 ммоль) пирана **2а** кипятят в 10 мл триэтилортоформиата 1.5 ч, упаривают досуха. Остаток раство-

ряют в хлороформе и пропускают через колонку с оксидом алюминия, элюируя хлороформом. Элюат упаривают. Остаток при слабом подогревании (40–50 °С) растворяют в 15 мл этанола, прибавляют 0.5 мл водного аммиака. Колбу закрывают и выдерживают при комнатной температуре 2 сут. Выпавший осадок отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Шаранин, М. П. Гончаренко, В. П. Литвинов, *Успехи химии*, **67**, 442 (1998).
2. А. М. Шестопапов, О. А. Наумов, В. Н. Нестеров, *Изв. АН, Сер. хим.*, 169 (2003).
3. S. V. Nesterova, D. J. Wiedenfeld, V. N. Nesterov, *Acta Crystallogr.*, **C60**, 559 (2004).
4. V. N. Nesterov, D. Wiedenfeld, S. V. Nesterova, L. M. Daniels, *J. Chem. Crystallogr.*, **35**, 917 (2005).
5. K. Urbahns, H.-G. Heine, B. Junge, F. Mauler, R. Wittka, J.-M.-V. De Vry, EU Pat. 758647; *Chem. Abstr.*, **126**, 225216 (1997).
6. K. P. Dell, A. C. Williams, EU Pat. 599514; *Chem. Abstr.*, **121**, 108765 (1994).
7. H. Meyer, F. Bossert, W. Vater, K. Stoepel, DE Pat. 2235406; *Chem. Abstr.*, **80**, 120765 (1974).
8. S. Marchalin, F. Pavlikova, D. Plavsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **54**, 1336 (1989).
9. M. H. Elnagdi, F. A. M. A. Aal, Y. M. Yassin, *J. Prakt. Chem.*, **331**, 971 (1989).
10. M. A. Abed, N. S. Ibrahim, M. H. Elnagdi, *Z. Naturforsch. B*, **41**, 925 (1986).
11. Е. П. Олехнович, С. Л. Борошко, Г. С. Бородкин, И. В. Коробка, В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, *ЖОрХ*, **33**, 267 (1997).
12. G. Fischer, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Acad. Press, Inc., New York, 1996, vol. 66, p. 285.

ФГОУ ВПО "Южный федеральный университет",
Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: arsenev.vg@gmail.com

Поступило 14.02.2007