

Д. Н. Бобров, А. С. Ляхов, А. А. Говорова, В. И. Тыворский

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
КОНДЕНСИРОВАННЫХ АЦИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ
2-ТРИФТОРМЕТИЛ-4Н-ПИРАН-4-ОНОВ
В СПИРОАННЕЛИРОВАННЫЕ 3(2Н)-ФУРАНОНЫ**

Изомеризацией ацетатов и бензоатов конденсированных гидроксизамещенных 2-трифторметил-4Н-пиран-4-онов при 300—320 °С получены соответствующие производные спироаннелированных 3(2Н)-фуранонов, строение которых подтверждено спектральными данными и с помощью РСА.

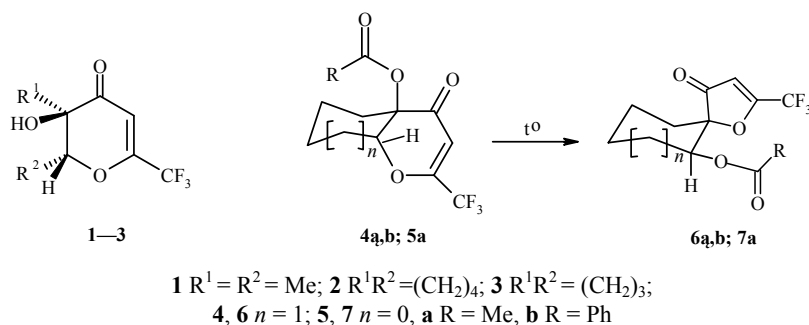
Ключевые слова: ацилоксигруппа, 2,3-дигидро-4Н-пиран-4-оны, спиро-соединения, 3(2Н)-фураноны, рентгеноструктурный анализ, термическая перегруппировка.

Участие соседней с реакционным центром ацилоксигруппы в процессах нуклеофильного замещения, изомеризации и других превращениях широко освещено в литературе и используется для решения различных синтетических проблем (в частности, в химии углеводов [1]), для изомеризации моносахаридов [2, 3], синтеза олигосахаридов [4, 5], взаимопревращения пиранозных и фуранозных форм углеводов и родственных систем [6, 7]. Обычно такие реакции осуществляются в мягких условиях в присутствии электрофильных катализаторов и включают образование ацилоксониевых ионов [1]. В настоящей работе установлена возможность некатализируемой термической изомеризации дигидропиранонової системы в соответствующую фураноновою, сопровождающейся миграцией ацилоксигруппы.

2-Перфторалкил-4Н-пиран-4-оны, представляющие интерес в качестве предшественников замещенных азотсодержащих гетероциклических соединений [8, 9], могут быть получены дегидратацией соответствующих 3-гидрокси-2,3-дигидро-4Н-пиран-4-онов под действием тионилхлорида в пиридине [10]. Однако 2,3-диалкилзамещенные гидроксидигидропираноны **1—3** в этих условиях дегидратируются с трудом, что связано с неблагоприятным для элиминирования *цис*-расположением гидроксильной группы и вицинального атома водорода [11].

В настоящей работе в результате пиролиза ацетатов конденсированных гидроксипиранонов **4a**, **5a** вместо ожидаемых продуктов *син*-элиминирования уксусной кислоты с выходами 70 и 76% были выделены спиро-аннелированные 3(2Н)-фураноны **6a** и **7** соответственно. Изомеризация ацетатов **4a**, **5a** происходит в процессе их однократной перегонки при атмосферном давлении и внешнем нагреве реакционной массы до 300—320 °С. В дистилляте наряду с продуктами **6a**, **7a** содержится 15—20% исходных ацетатов **4a**, **5a**, однако эта смесь, по-видимому, не является равновесной, так как в результате дистилляции

индивидуального спиросоединения **6a** не наблюдается образование ацетоксидигидропиранона **4a**. Выдерживание пиранона **4a** при той же температуре в запаянной ампуле с целью увеличения его конверсии в продукт перегруппировки сопровождается осмолением реакционной массы и не приводит к увеличению выхода фуранона **6a**.

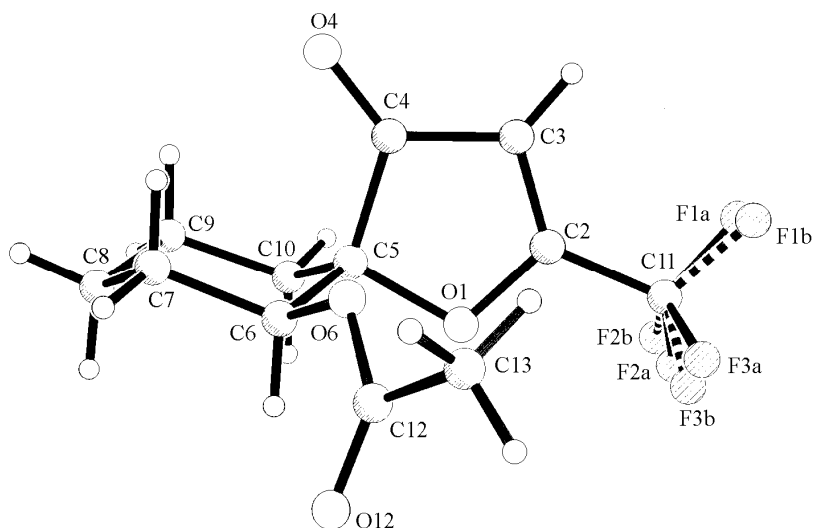


Аналогично термическая перегруппировка бензоата **4b** привела с выходом 71% к спиросоединению **6b**, причем сырой продукт реакции не содержал примеси исходного пиранона **4b**, что, вероятно, связано с возможностью достижения более высокой температуры реакционной смеси. Вместе с тем в этом случае изомеризация протекала менее однозначно и сопровождалась образованием небольших количеств (до 5%) неидентифицированных соединений.

Строение полученных соединений **6a,b**, **7a** подтверждено результатами элементного анализа, а также спектральными данными.

Основное отличие спектров ЯМР ^1H фуранонов **6a,b** от спектров исходных дигидропиранонов **4a,b** заключается в том, что сигнал атома водорода фрагмента CHOCOR соединений **6a,b** представляет собой характерный дублет дублетов с КССВ, равными 10.0—10.5 и 5.0 Гц, что указывает на аксиальное положение этого атома в циклогексановом кольце. В спектре циклопентанового аналога **7a** сигнал отмеченного H -атома проявляется в виде мультиплета с шириной 13 Гц, свидетельствующей в пользу псевдоэкваториальной ориентации ацетоксильной группы. В спектрах ЯМР ^{13}C спиросоединений **6a,b**, **7a** сигнал атома углерода кетонной карбонильной группы наблюдается в характерной для 3(2H)-фуранонов области 201—203 м. д. [12], тогда как в случае исходных дигидропиранонов он находится при 186—191 м. д. [10]. В ИК спектрах продуктов **6a,b**, **7a** полоса поглощения карбонильной группы, несмотря на сопряжение со связью $\text{C}=\text{C}$, наблюдается в области 1720—1725 cm^{-1} , что также характерно для 3(2H)-фуранонов [13, 14].

Структура спиросоединения **6a** установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Полученные данные позволяют сделать следующие заключения о конформации и конфигурации молекулы **6a** (рисунок). Фураноновый цикл плоский: среднее отклонение атомов, образующих цикл, от среднеквадратичной плоскости составляет 0.002 Å.



Строение молекулы 6-ацетокси-2-трифторметил-1-оксапироспиро[4,5]дец-2-ен-4-она **6a**

Трифторметильная группа разупорядочена в структуре по двум позициям, развернутым относительно друг друга на угол $\sim 25^\circ$. Циклогексановое кольцо имеет конформацию кресла (торсионные углы близки 60°). Ацетоксильный заместитель при атоме $C_{(6)}$ циклогексанового кольца находится в экваториальном положении. Длины связей и валентные углы в молекуле **6a** (табл. 1, 2) обычные [15]. Некоторое укорочение длин связей $C-F$ в разупорядоченной группе CF_3 обусловлено ее значительными либрационными движениями. Никаких укороченных контактов в структуре не наблюдается, поэтому упаковка молекул определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Т а б л и ц а 1

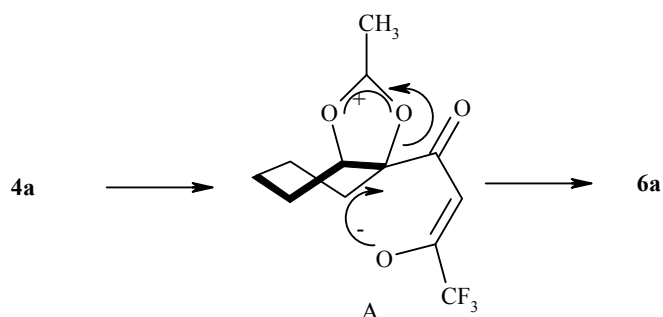
Длины связей (d) в молекуле **6a**

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
$O_{(1)}-C_{(2)}$	1.350(3)	$C_{(8)}-C_{(9)}$	1.516(5)
$O_{(1)}-C_{(5)}$	1.468(3)	$C_{(9)}-C_{(10)}$	1.532(5)
$C_{(2)}-C_{(3)}$	1.323(4)	$C_{(12)}-O_{(12)}$	1.191(3)
$C_{(2)}-C_{(11)}$	1.481(5)	$C_{(12)}-O_{(6)}$	1.339(3)
$C_{(3)}-C_{(4)}$	1.446(4)	$C_{(12)}-C_{(13)}$	1.487(4)
$C_{(4)}-O_{(4)}$	1.215(3)	$F_{(1a)}-C_{(11)}$	1.28(1)
$C_{(4)}-C_{(5)}$	1.534(3)	$F_{(2a)}-C_{(11)}$	1.22(1)
$C_{(5)}-C_{(6)}$	1.514(3)	$F_{(3a)}-C_{(11)}$	1.45(2)
$C_{(5)}-C_{(10)}$	1.520(3)	$F_{(1b)}-C_{(11)}$	1.35(2)
$C_{(6)}-O_{(6)}$	1.441(3)	$F_{(2b)}-C_{(11)}$	1.43(2)
$C_{(6)}-C_{(7)}$	1.508(3)	$F_{(3b)}-C_{(11)}$	1.21(2)
$C_{(7)}-C_{(8)}$	1.504(4)		

Валентные углы (ω) в молекуле **6a**

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C ₍₂₎ —O ₍₁₎ —C ₍₅₎	106.9(2)	C ₍₈₎ —C ₍₉₎ —C ₍₁₀₎	112.5(2)
C ₍₃₎ —C ₍₂₎ —O ₍₁₎	116.9(3)	C ₍₅₎ —C ₍₁₀₎ —C ₍₉₎	111.1(2)
C ₍₃₎ —C ₍₂₎ —C ₍₁₁₎	129.9(3)	O ₍₁₂₎ —C ₍₁₂₎ —O ₍₆₎	123.3(2)
O ₍₁₎ —C ₍₂₎ —C ₍₁₁₎	113.3(3)	O ₍₁₂₎ —C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎	125.4(2)
C ₍₂₎ —C ₍₃₎ —C ₍₄₎	106.7(2)	O ₍₆₎ —C ₍₁₂₎ —C ₍₁₃₎	111.3(2)
O ₍₄₎ —C ₍₄₎ —C ₍₃₎	128.7(2)	C ₍₁₂₎ —O ₍₆₎ —C ₍₆₎	118.3(2)
O ₍₄₎ —C ₍₄₎ —C ₍₅₎	125.0(2)	F _(1a) —C ₍₁₁₎ —F _(2a)	106(1)
C ₍₃₎ —C ₍₄₎ —C ₍₅₎	106.3(2)	F _(1a) —C ₍₁₁₎ —F _(3a)	110(1)
O ₍₁₎ —C ₍₅₎ —C ₍₆₎	107.3(2)	F _(2a) —C ₍₁₁₎ —F _(3a)	106(1)
O ₍₁₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₀₎	108.2(2)	F _(1a) —C ₍₁₁₎ —C ₍₂₎	110.2(9)
C ₍₆₎ —C ₍₅₎ —C ₍₁₀₎	109.8(2)	F _(2a) —C ₍₁₁₎ —C ₍₂₎	119.0(9)
O ₍₁₎ —C ₍₅₎ —C ₍₄₎	103.3(2)	F _(3a) —C ₍₁₁₎ —C ₍₂₎	106(1)
C ₍₆₎ —C ₍₅₎ —C ₍₄₎	114.1(2)	F _(1b) —C ₍₁₁₎ —F _(2b)	117(2)
C ₍₁₀₎ —C ₍₅₎ —C ₍₄₎	113.7(2)	F _(1b) —C ₍₁₁₎ —F _(3b)	107(2)
O ₍₆₎ —C ₍₆₎ —C ₍₇₎	110.3(2)	F _(2b) —C ₍₁₁₎ —F _(3b)	102(1)
O ₍₆₎ —C ₍₆₎ —C ₍₅₎	106.8(2)	F _(1b) —C ₍₁₁₎ —C ₍₂₎	112(1)
C ₍₇₎ —C ₍₆₎ —C ₍₅₎	112.7(2)	F _(2b) —C ₍₁₁₎ —C ₍₂₎	104.8(9)
C ₍₈₎ —C ₍₇₎ —C ₍₆₎	109.5(2)	F _(3b) —C ₍₁₁₎ —C ₍₂₎	115.0(9)
C ₍₉₎ —C ₍₈₎ —C ₍₇₎	110.5(2)		

На основе приведенных данных о строении спиросоединения **6a** можно предположить, что изомеризация дигидропиранонов **4a,b**, **5a** протекает при участии ацилоксильной группы, атакующей соседний узловой атом углерода с тыльной стороны по отношению к циклическому атому кислорода, чему способствует закрепленное *транс*-диаксиальное расположение этих группировок в исходных пиранонах **4a,b**, **5a**. Косвенно об участии ацилоксильной группы в процессе перегруппировки свидетельствует также тот факт, что неацилированный гидроксипиранон **2** не претерпевает указанного превращения при нагревании до 300—320 °С.



Координаты ($x/a, y/b, z/c, \text{Å} \times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($U(eq), \text{Å}^2 \times 10^3$) атомов в структуре ба

Атом	x/a	y/b	z/c	$U(eq)$
O ₍₁₎	712(1)	4645(3)	1316(1)	72(1)
C ₍₂₎	98(1)	3622(5)	1077(1)	78(1)
C ₍₃₎	108(2)	2203(5)	646(1)	78(1)
C ₍₄₎	822(1)	2173(4)	560(1)	62(1)
C ₍₅₎	1240(1)	3821(4)	1004(1)	58(1)
C ₍₆₎	1823(1)	2729(4)	1447(1)	54(1)
C ₍₇₎	2437(1)	2001(5)	1193(1)	74(1)
C ₍₈₎	2739(2)	4016(6)	945(1)	96(1)
C ₍₉₎	2177(2)	5169(6)	494(2)	108(1)
C ₍₁₀₎	1531(2)	5832(4)	732(1)	88(1)
C ₍₁₂₎	1614(1)	596(4)	2252(1)	64(1)
C ₍₁₃₎	1220(2)	-1367(5)	2412(1)	91(1)
O ₍₄₎	1063(1)	1116(3)	206(1)	79(1)
O ₍₆₎	1517(1)	811(3)	1676(1)	62(1)
O ₍₁₂₎	1978(1)	1829(4)	2586(1)	101(1)
F _(1a) *	-1081(6)	3760(30)	1014(9)	153(5)
F _(2a) *	-553(5)	6310(30)	1459(12)	180(7)
F _(3a) *	-402(9)	3110(60)	1884(8)	206(7)
F _(1b) * ²	-1072(10)	3040(60)	1151(15)	201(11)
F _(2b) * ²	-569(9)	6680(30)	1229(11)	180(7)
F _(3b) * ²	-373(10)	4270(50)	1864(7)	142(6)
C ₍₁₁₎	-494(2)	4323(11)	1341(3)	125(2)

* Заселенность позиции 0.58(4).

*² Заселенность позиции 0.42(4).

Возможно, как и в случае подобных каталитических процессов [6, 7], реакция протекает через образование ацилксониевых ионов типа А, однако подтверждение такого предположения требует постановки дополнительных экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре Bruker AC-200 с рабочими частотами 200 и 50.3 МГц соответственно для растворов в CDCl₃. Химические сдвиги измерены относительно ТМС. ИК спектры сняты на спектрофотометре Specord 75 IR в CCl₄. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление парама иода или водным раствором перманганата калия.

Рентгеноструктурное исследование соединения ба. Кристаллы фуранона ба получены кристаллизацией из гексана. Рентгеноструктурный анализ проведен на призматическом кристалле (0.66×0.45×0.32 мм), запаянном в стеклянный капилляр (ввиду неустойчивости соединения под рентгеновским пучком). Трехмерный набор рентгеновских дифракционных данных собран на автоматическом четырехкружном дифрактометре

Nicolet R3m, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование ($2\theta_{\max} = 55^\circ$). Общее количество измеренных отражений 3276, независимых 3074 ($R_{\text{int}} = 0.0103$). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа C2/c. Параметры элементарной ячейки: $a = 19.432(6)$; $b = 5.935(1)$; $c = 23.598(5)$ Å; $\beta = 102.27(2)^\circ$; $V = 2659(1)$ Å³; $Z = 8$; $d_{\text{рентг}} = 1.390$ г/см³; $\mu = 1.3$ см⁻¹. Структура соединения расшифрована прямым методом. Атомы водорода локализованы из разностного синтеза Фурье. Уточнение проведено полноматричным МНК с учетом анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов. Атомы водорода уточнены в приближении "riding" модели. Окончательные значения факторов недоверности: $R^1 = 0.0626$, $wR^2 = 0.1701$ ($I/2\sigma(I)$); $R^1 = 0.1085$, $wR^2 = 0.2044$ (все данные); добротность подгонки (G00F) 0.997. Поглощение не учитывалось. Все расчеты выполнены с помощью программ SHELX-97 (PC Version) [16—18]. Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов приведены в табл. 3.

4а-Гидроксид-2-трифторметил-4а,5,6,7,8,8а-гексагидро-4Н-1-бензопиран-4-он (2) и его ацетат **4а** получают по методике работы [11]. Спектр ЯМР ¹³С соединения **4а**: 190.59 (C=O); 169.44 (COCN₃); 157.92 (к, ²J_{C-F} = 37 Гц, CCF₃); 118.67 (к, ¹J_{C-F} = 275 Гц, CF₃); 103.33 (к, ³J_{C-F} = 3 Гц, CN=CCF₃); 78.15 (CH-O); 77.93 (C-OCOCN₃); 29.28 (CH₂); 25.59 (CH₂); 20.93 (COCN₃); 19.35 (CH₂); 18.96 м. д. (CH₂).

4а-Гидроксид-2-трифторметил-5,6,7,7а-тетрагидроциклопента[б]пиран-4(4аН)-он (3) получают конденсацией 1-ацетил-1,2-эпоксидциклопентана [19] с этилтрифторацетатом по методике работы [11]. Выход 68%. Т. пл. 67 °С (из гексана). ИК спектр: 1645 (C=C), 1700 (C=O), 3495 см⁻¹ (O-H). Спектр ЯМР ¹Н: 5.86 (1Н, с, CH=C); 4.81—4.74 (1Н, м, CH-O); 3.60 (1Н, уш. с, OH); 2.46—1.76 м. д. (6Н, м, CH₂). Найдено, %: С 48.89; Н 4.27. С₉Н₉Ф₃О₃. Вычислено, %: С 48.66; Н 4.08.

4а-Ацетоксид-2-трифторметил-5,6,7,7а-тетрагидроциклопента[б]пиран-4(4аН)-он (5а) получают ацилированием соединения **3** избытком ацетилхлорида по известной методике [11]. Выход 87%. Т. пл. 49—50 °С (из пентана). ИК спектр: 1650 (C=C), 1705 (C=O), 1755 см⁻¹ (C=O). Спектр ЯМР ¹Н: 5.85 (1Н, с, CH=C); 5.31—5.24 (1Н, м, CH-O); 2.10 (3Н, с, CH₃CO); 2.28—1.92 м. д. (6Н, м, CH₂). Спектр ЯМР ¹³С: 188.89 (C=O); 169.73 (COCN₃); 156.67 (к, ²J_{C-F} = 37 Гц, CCF₃); 118.64 (к, ¹J_{C-F} = 275 Гц, CF₃); 102.03 (к, ³J_{C-F} = 3 Гц, CN=CCF₃); 87.64 (CH-O); 86.20 (C-OCOCN₃); 34.07 (CH₂); 31.10 (CH₂); 21.16 (CH₂); 20.79 м. д. (COCN₃). Найдено, %: С 50.23; Н 4.39. С₁₁Н₁₁Ф₃О₄. Вычислено, %: С 50.01; Н 4.20.

4а-Бензоилоксид-2-трифторметил-4а,5,6,7,8,8а-гексагидро-4Н-1-бензопиран-4-он (4б) синтезируют бензоилированием 1.1 г (4.7 ммоль) гидроксипиранона **2** в 2.7 мл пиридина, используя 0.85 мл (7.1 ммоль) бензоилхлорида. Получают 1.56 г (97%) бензоата **4б**. Т. пл. 128—128.5 °С (из гексана). ИК спектр: 1650 (C=C), 1705 (C=O), 1735 см⁻¹ (C=O). Спектр ЯМР ¹Н: 8.12—7.98 (2Н, м, Ph); 7.67—7.34 (3Н, м, Ph); 5.95 (1Н, с, CH=C); 5.46—5.36 (1Н, м, CH-O); 2.18—1.41 м. д. (8Н, м, CH₂). Спектр ЯМР ¹³С: 190.41 (C=O); 164.68 (COPh); 158.01 (к, ²J_{C-F} = 37 Гц, CCF₃); 133.76 (С, Ph), 130.02 (2С, Ph); 129.18 (С_{четв}, Ph); 128.59 (2С, Ph); 118.73 (к, ¹J_{C-F} = 275 Гц, CF₃); 103.47 (к, ³J_{C-F} = 3 Гц, CN=CCF₃); 78.31 (CH-O); 78.19 (C-OCOPh); 29.45 (CH₂); 25.71 (CH₂); 19.73 (CH₂); 19.06 м. д. (CH₂). Найдено, %: С 60.23; Н 4.67. С₁₇Н₁₅Ф₃О₄. Вычислено, %: С 60.00; Н 4.44.

6-Ацетоксид-2-трифторметил-1-оксаспиро[4.5]дец-2-ен-4-он (6а). Выдерживают 2.3 г (8.2 ммоль) соединения **4а** в перегонной колбе при 745 мм рт. ст. и температуре бани 300—320 °С. Собирают дистиллят с температурой кипения 230—245 °С, кристаллизацией которого из гексана получают 1.58 г (70%) спиросоединения **6а**. Т. пл. 75—76 °С. ИК спектр: 1640 (C=C), 1725 (C=O), 1755 см⁻¹ (C=O). Спектр ЯМР ¹Н: 5.96 (1Н, с, CH=C); 5.13 (1Н, д. д, J = 10.0; 5.0 Гц, CH-O); 2.01 (3Н, с, CH₃CO); 2.21—1.18 м. д. (8Н, м, CH₂). Спектр ЯМР ¹³С: 202.62 (C=O); 173.09 (к, ²J_{C-F} = 41 Гц, CCF₃); 170.44 (COCN₃); 118.51 (к, ¹J_{C-F} = 273 Гц, CF₃); 106.44 (CN=CCF₃); 91.53 (C-O); 73.68 (CN-OCOCN₃); 31.38 (CH₂); 26.81 (CH₂); 23.03 (CH₂); 21.26 (COCN₃); 20.14 м. д. (CH₂). Найдено, %: С 51.98; Н 4.92. С₁₂Н₁₃Ф₃О₄. Вычислено, %: С 51.80; Н 4.71.

6-Ацетоксид-2-трифторметил-1-оксаспиро[4.4]нон-2-ен-4-он (7а). Аналогично получают соединение **6а** перегоняют 1.72 г (6.5 ммоль) соединения **5а**, собирая дистиллят с температурой кипения 215—230 °С, который хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент циклогексан—эфир, 1:1). Последовательно выделяют 1.0 г (76%) фуранона **7а** и 0.4 г исходного пиранона **5а**. Спиросоединение **7а**. Т. пл. 33—34 °С (из пентана). ИК спектр: 1635 (C=C), 1725 (C=O), 1750 см⁻¹ (C=O). Спектр ЯМР ¹Н: 6.03 (1Н, с, CH=C); 5.25—5.17 (1Н, м, CH-O); 2.04 (3Н, с, CH₃CO); 2.39—1.88 м. д. (6Н, м, CH₂).

Спектр ЯМР ^{13}C : 200.65 (C=O); 172.06 (κ , $^2J_{\text{C-F}} = 40$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{CF}_3$); 170.30 ($\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$); 118.08 (κ , $^1J_{\text{C-F}} = 273$ Гц, CF_3); 106.45 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CCF}_3$); 98.03 (C-O); 79.40 ($\underline{\text{C}}\text{H}-\text{OCOCCH}_3$); 34.16 (CH_2); 31.12 (CH_2); 21.91 (CH_2); 20.71 м. д. ($\text{CO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$). Найдено, %: С 50.25; Н 4.43. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 50.01; Н 4.20.

6-Бензоилокси-2-трифторметил-1-оксапирано[4,5]дец-2-ен-4-он (6b). Выдерживают 0.50 г (0.15 ммоль) соединения **4b** 15 мин при температуре бани 300—320 °С. Охлажденную реакционную массу экстрагируют 10 мл кипящего хлороформа. Остаток после удаления растворителя хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент гексан—эфир, 3:1). Выделяют 0.36 г (71%) фуранона **6b**. Масло. ИК спектр: 1635 (C=C), 1720 cm^{-1} (C=O). Спектр ЯМР ^1H : 7.97—7.86 (2H, м, Ph); 7.62—7.33 (3H, м, Ph); 6.03 (1H, с, $\text{CH}=\text{C}$); 5.38 (1H, д, д, $J = 10.5$; 5.0 Гц, $\text{CH}-\text{O}$); 2.38—1.41 м. д. (8H, м, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C : 202.01 (C=O); 172.79 (κ , $^2J_{\text{C-F}} = 41$ Гц, $\underline{\text{C}}\text{CF}_3$); 165.34 ($\underline{\text{C}}\text{OPh}$); 133.33 (C, Ph); 129.62 (2C, Ph); 129.45 ($\text{C}_{\text{четв}}$, Ph); 128.47 (2C, Ph); 117.81 (κ , $^1J_{\text{C-F}} = 273$ Гц, CF_3); 105.68 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CCF}_3$); 91.19 (C—O); 73.88 ($\underline{\text{C}}\text{H}-\text{OCOPh}$); 30.99 (CH_2); 26.30 (CH_2); 22.57 (CH_2); 19.58 м. д. (CH_2). Найдено, %: С 60.25; Н 4.63. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 60.00; Н 4.44.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую помощь в оплате лицензии на пользование кембриджским банком структурных данных (проект 96-07-89187) при анализе результатов, полученных в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Paulsen, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Eds. R. S. Tipson and D. Horton, Acad. Press, New York, London, 1971, **26**, 127.
2. Г. Паульсен, *Методы исследования углеводов*, под ред. Р. Л. Уистлера и Дж. Н. Бемиллера, Мир, Москва, 1975, 114.
3. J. C. Norrild, Ch. Pedersen, J. Defaye, *Carbohydr. Res.*, **291**, 85 (1996).
4. Л. В. Бакинский, *Прогресс химии углеводов*, под ред. И. В. Торгова, Наука, Москва, 1985, 7.
5. N. K. Kochetkov, V. M. Zhulin, E. M. Klimov, N. N. Malysheva, Z. G. Makarova, A. Ya. Ott, *Carbohydr. Res.*, **164**, 241 (1987).
6. J. Defaye, A. Gadelle, Ch. Pedersen, *Carbohydr. Res.*, **205**, 191 (1990).
7. A. Wisniewski, J. Gajdus, J. Sokolowski, J. Szafranek, *Carbohydr. Res.*, **114**, 11 (1983).
8. В. И. Тыворский, Д. Н. Бобров, *ХТС*, №8, 1138 (1997).
9. В. И. Тыворский, Д. Н. Бобров, *ХТС*, №6, 780 (1998).
10. V. I. Tuvorskii, D. N. Bobrov, O. G. Kulinkovich, N. De Kimpe, K. A. Tehrani, *Tetrahedron*, **54**, 2819 (1998).
11. В. И. Тыворский, Л. С. Станишевский, И. Г. Тищенко, *ХТС*, №7, 897 (1978).
12. F. M. Dean, M. V. Sargent, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Eds. A. R. Katritzky, Ch. W. Rees, Pergamon Press, Oxford etc., 1984, **4**, 579.
13. C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Eds. A. R. Katritzky, Ch. W. Rees, Pergamon Press, Oxford etc., 1984, **4**, 19.
14. В. Я. Сосновских, М. Ю. Мельников, В. А. Куценко, *Изв. АН. Сер. хим.*, №8, 1553 (1997).
15. F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Design Automat. News*, **8**, 31 (1993).
16. G. M. Sheldrick, *SHELX-97. Program for Crystal Structure Refinement*, Univ. of Göttingen, 1997.
17. G. M. Sheldrick, *Acta crystallogr.*, **A46**, 467 (1990).
18. G. M. Sheldrick, Z. Dauter, K. S. Wilson, H. Hope, L. Sieker, *Acta crystallogr.*, **D49**, 18 (1993).
19. J. Cantocuzene, A. Keramat, *C. R. Acad. Sci.*, **C264**, 618 (1967).

Белорусский государственный университет,
Минск 220050
e-mail: tyvorskii@chem.bsu.unibel.by

Поступило в редакцию 23.01.99