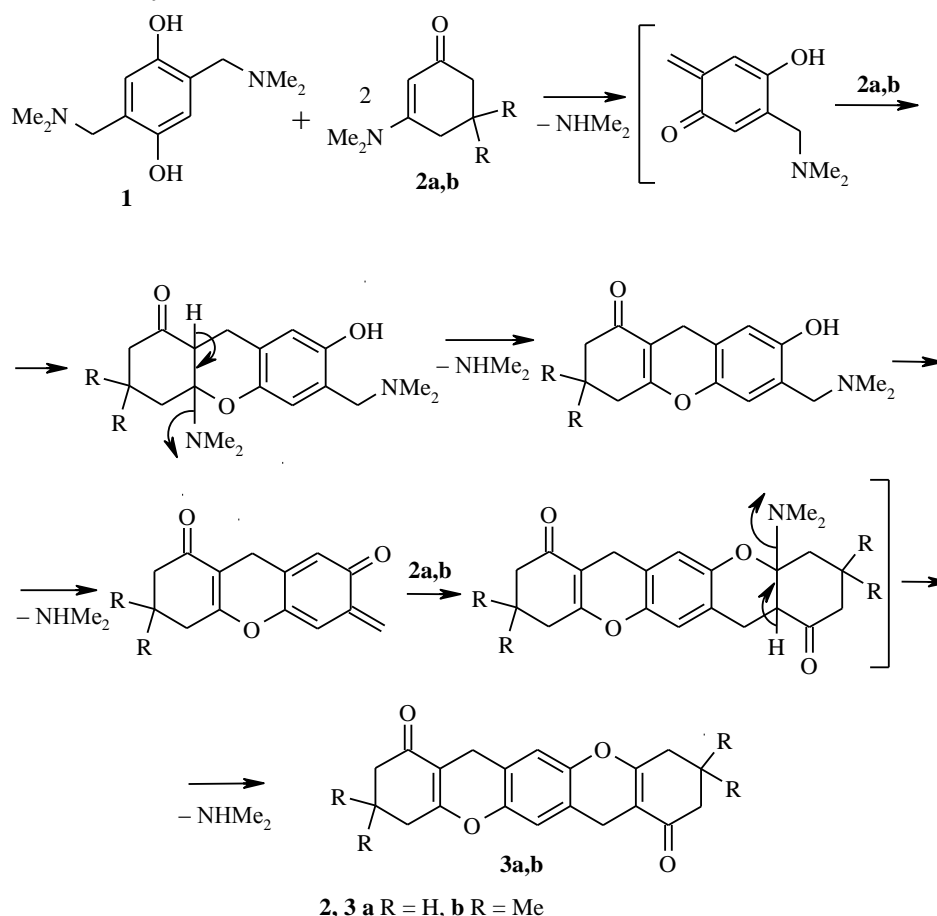


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

2,5-БИС[(ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТИЛ]ГИДРОКИНОН В РЕАКЦИИ С 3-(ДИМЕТИЛАМИНО)-2-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ОНАМИ

Ключевые слова: *o*-метиленихиноны, 2,3,4,7,9,10,11,14-октагидрохромено[2,3-*b*]-ксантен-1,8-дионы, основания Манниха, реакция Дильса–Альдера.

В литературе описаны лишь немногочисленные примеры реакций *o*-метиленихинонов с енаминами, приводящие к хромам и 4Н-хроменам [1–3]. Мы показали, что при взаимодействии 2,5-бис[(диметиламино)метил]-гидрохинона (**1**) с енаминами **2a,b** образуется неизвестная ранее система 2,3,4,7,9,10,11,14-октагидрохромено[2,3-*b*]ксантена. Реакция представляет собой тандемный процесс, включающий промежуточное образование *o*-метиленихинона из основания Манниха **1**, последующее циклоприсоединение с участием енаминов **2a,b** в роли диенофилов и элиминирование молекулы диметиламина.



ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Bruker AM 400 (400 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт TMS, масс-спектры – на приборе Finnigan Trance DSQ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Euro-Vector EA-3000.

2,5-Бис[(диметиламино)метил]гидрохинон (**1**) получают по методике [4], 3-(диметиламино)-2-циклогексен-1-он (**2a**) и 5,5-диметил-3-(диметиламино)-2-циклогексен-1-он (**2b**) – как описано в работе [5].

2,3,4,7,9,10,11,14-Октагидрохромено[2,3-*b*]ксантен-1,8-дион (**3a**). Смесь 1.0 г (4.46 ммоль) основания Манниха **1** и 1.24 г (8.92 ммоль) енамина **2a** в 15 мл ДМФА кипятят 3 ч. Смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из ДМФА. Получают 1.02 г (71%) соединения **3a** в виде светло-бежевых кристаллов с т. пл. 279–280 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2947, 2893, 2839 (CH_2), 1651 ($\text{C}=\text{O}$), 1504, 1458, 1435, 1381, 1238, 1200, 1184, 1153, 1122, 1061, 991, 879, 768, 598, 532. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.85–2.05 (4H, м, H-3,10); 2.35–2.55 (8H, м, H-2,4,9,11); 3.34 (4H, с, H-7,14); 6.95 (2H, с, H-6,13). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 322 [$\text{M}]^+$ (100), 321 [$\text{M} - \text{H}]^+$ (99), 304 [$\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$ (10), 294 [$\text{M} - \text{CO}]^+$ (8), 293 [$\text{M} - \text{H} - \text{CO}]^+$ (11), 279 [$\text{M} - \text{CO} - \text{CH}_3]^+$ (9), 266 [$\text{M} - 2\text{CO}]^+$ (58), 265 (40), 210 (16), 161 (19), 152 (21), 115 (15), 77 [$\text{Ph}]^+$ (14). Найдено, %: C 74.61; H 5.54. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.52; H 5.63.

3,3,10,10-Тетраметил-2,3,4,7,9,10,11,14-октагидрохромено[2,3-*b*]ксантен-1,8-дион (3b) получают аналогично соединению **3a** из 1.0 г (4.46 ммоль) основания Манниха **1** и 1.49 г (8.92 ммоль) енамина **2b** в 15 мл ДМФА в виде светло-оранжевых кристаллов с т. пл. 287–288 °С (из ДМФА), выход 1.38 г (82%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2962, 2876, 2845 (CH_2 , CH_3), 1651 ($\text{C}=\text{O}$), 1506, 1468, 1454, 1435, 1383, 1369, 1244, 1213, 1202, 1169, 1148, 1111, 1026, 1013, 868, 623, 609, 559. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.01 (12H, с, 4 CH_3); 2.23 (4H, с, 2 CH_2); 2.42 (4H, с, 2 CH_2); 3.45 (4H, с, H-7,14); 6.94 (2H, с, H-6,13). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378 $[\text{M}]^+$ (100), 377 $[\text{M} - \text{H}]^+$ (29), 363 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ (22), 350 $[\text{M} - \text{CO}]^+$ (4), 345 $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$ (5), 335 $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{CO}]^+$ (12), 321 (6), 308 (14), 294 (17), 209 (7), 189 (9), 165 (5), 152 (8), 115 (7), 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (4), 83 (9), 77 $[\text{Ph}]^+$ (5). Найдено, %: С 76.17; Н 6.92. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 76.23; Н 6.81.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. von Strandtmann, M. P. Cohen, J. Shavel, Jr., *Tetrahedron Lett.*, 3103 (1965).
2. L. Rene, *Synthesis*, 69 (1989).
3. J. R. Mahajan, H. C. Araujo, *Synthesis*, 111 (1976).
4. W. T. Caldwell, T. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 765 (1939).
5. C. J. Kowalski, K. W. Fields, *J. Org. Chem.*, **46**, 197 (1981).

В. А. Осянин,* Е. А. Ивлева, Ю. Н. Климочкин

ГОУ ВПО "Самарский государственный
технический университет,"
Самара 443100, Россия
e-mail: yosyanin@mail.ru

Поступило 19.03.2010