

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

**3-(ДИМЕТИЛАМИНО)-2-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ОНЫ В РЕАКЦИИ
С 2,4,6-ТРИС(ДИБЕНЗИЛАМИНОМЕТИЛ)ФЛОРОГЛЮЦИНОМ**

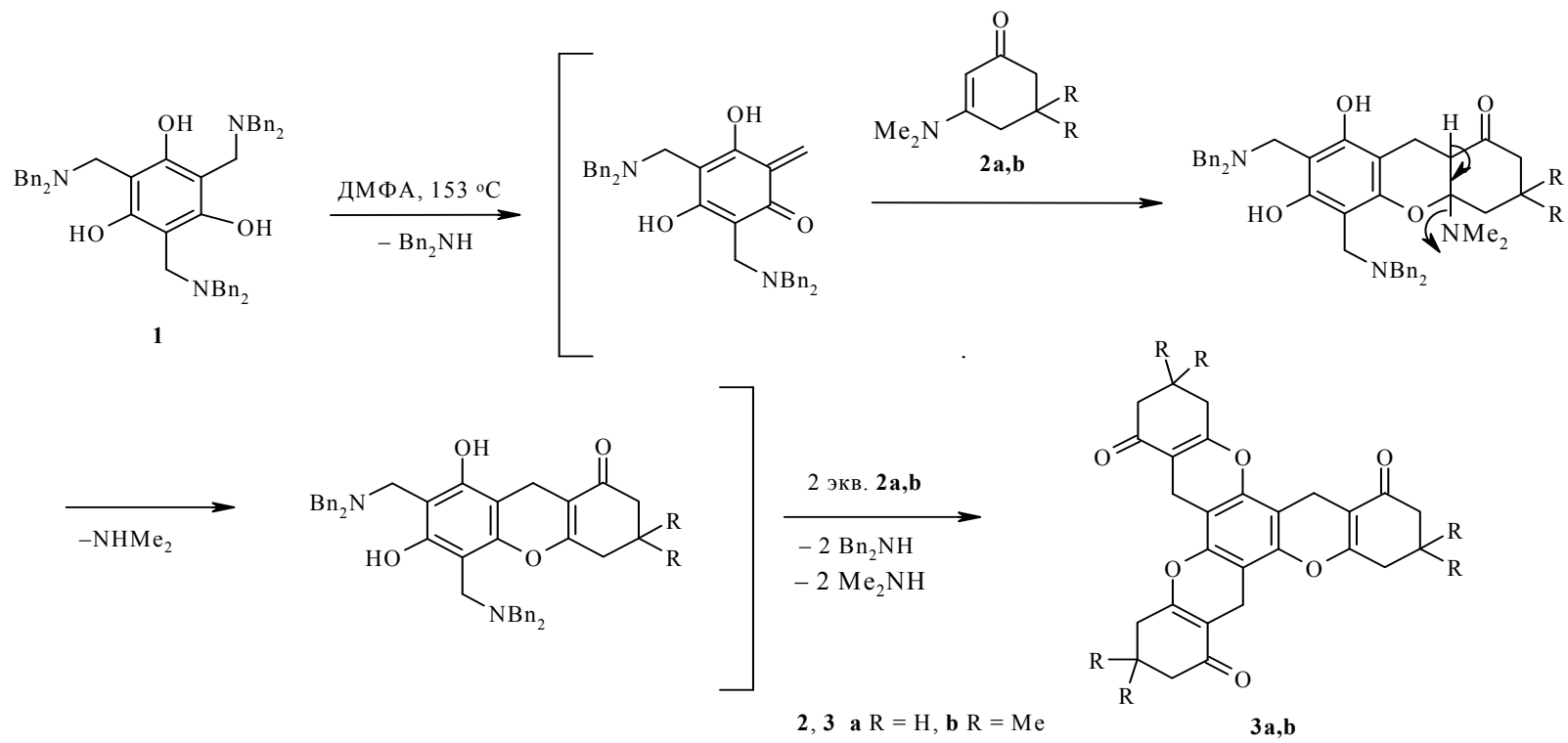
Ключевые слова: 3-(диметиламино)-2-циклогексен-1-оны, *o*-метиленхиноны, 2,4,6-трис(дибензиламинометил)флороглюцин, каскадные реакции.

Каскадные реакции, включающие промежуточное образование *o*-метиленхинонов, широко используются как при синтезе природных соединений [1], так и поликонденсированных гетероциклических систем [2–4].

Мы показали, что кипячение в ДМФА смеси трис(дибензиламинометил)флороглюцина (**1**) и 3-(диметиламино)-2-циклогексен-1-онов **2a,b** в мольном отношении 1:3 приводит к трионам **3a,b** [5], структурно родственным ксилкеталю А [6]. Реакция, по-видимому, включает трехкратное последовательное генерирование *o*-метиленхинона из основания Манниха **1**, [4+2]-циклоприсоединение енаминов **2a,b** и элиминирование молекулы диметиламина.

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C, DEPT, HETCOR, HMBC получены на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (400 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS анализаторе EuroVector EA-3000.

2,3,4,7,8,9,10,13,14,15,16,18-Додекагидро-1H,6H,12H-дихромено[2,3-*a*:2,3-*c*]-ксантен-1,7,13-трион (3a). Смесь 1.2 г (1.6 ммоль) основания Манниха **1** [6] и 0.67 г (4.8 ммоль) енамина **2a** [7] в 8 мл ДМФА кипятят 2 ч при перемешивании, охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают метанолом и перекристаллизовывают из ДМФА. Получают 0.37 г (52%) соединения **3a** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2952, 2805 (CH₂), 1657 (CO), 1625 (C=C), 1264, 1380, 1222, 1107, 1026. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.05 (6H, кв, *J* = 6.4, 3,9,15-CH₂); 2.44 (6H, д. д., *J* = 6.9, *J* = 6.4, 2,8,14-CH₂); 2.54 (6H, т, *J* = 5.9, 4,10,16-CH₂); 3.30 (6H, с, 6,12,18-CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 16.64 (6,12,18-CH₂); 20.54 (3,9,15-CH₂); 27.57 (4,10,16-CH₂); 36.73 (2,8,14-CH₂); 104.99 (3C_{аром.}); 109.60 (3C); 146.19 (3C_{аром.}-O); 166.09 (3C=O); 197.95 (3C=O). Найдено, %: С 73.03; Н 5.40. C₂₇H₂₄O₆. Вычислено, %: С 72.96; Н 5.44.



3,3,9,9,15,15-Гексаметил-2,3,4,7,8,9,10,13,14,15,16,18-додекагидро-1Н,6Н,12Н-дихромено[2,3-а:2,3-с]ксантен-1,7,13-трион (3b) получают аналогично соединению **3a** из 1.2 г (1.6 ммоль) основания Манниха **1** и 0.8 г (4.8 ммоль) енамина **2b** [7] в 8 мл ДМФА в виде розовых кристаллов с т. пл. >300 °С (из ДМФА), выход 0.53 г (63%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2959, 2874 (CH_2 , CH_3), 1659 (CO), 1616 (C=C), 1470, 1435, 1385, 1254, 1215, 1173, 1146, 1119, 1076, 1042, 640. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.11 (18H, с, CH_3); 2.32 (6H, с, 2,8,14- CH_2); 2.43 (6H, с, 4,10,16- CH_2); 3.33 (6H, с, 6,12,18- CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.54 (6,12,18- CH_2); 28.49 (6 CH_3); 32.20 (3C-3,9,15); 41.33 (4,10,16- CH_2); 50.72 (2,8,14- CH_2); 105.05 (3C_{аром.}); 108.33 (3C); 146.37 (3C_{аром.}-O); 164.60 (3C-O); 198.12 (3C=O). Найдено, %: C 75.06; H 6.91. $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 74.98; H 6.86.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 г." (Государственные контракты П1104 от 26.08.2009 и 02.740.11.0632 от 29.03.2010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. W. Van De Water, T. R. R. Pettus, *Tetrahedron*, **58**, 5367 (2002).
2. A. Jha, P.-J. J. Huang, *J. Heterocycl. Chem.*, **46**, 1098 (2009).
3. S. B. Ferreira, F. de C. da Silva, A. C. Pinto, D. T. G. Gonzaga, V. F. Ferreira, *J. Heterocycl. Chem.*, **46**, 1080 (2009).
4. O. Bilgic, D. W. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1233 (1980).
5. D. Sielemann, A. Winter, N. Risch, *Heterocycles*, **63**, 2615 (2004).
6. J. D. Pettigrew, J. A. Bexrud, R. P. Freeman, P. D. Wilson, *Heterocycles*, **62**, 445 (2004).
7. C. J. Kowalski, K. W. Fields, *J. Org. Chem.*, **46**, 197 (1981).

В. А. Осянин*, Ю. Н. Климовичкин

ГОУ ВПО "Самарский государственный
технический университет",
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия
e-mail: vosyanin@mail.ru

Поступило 28.12.2010