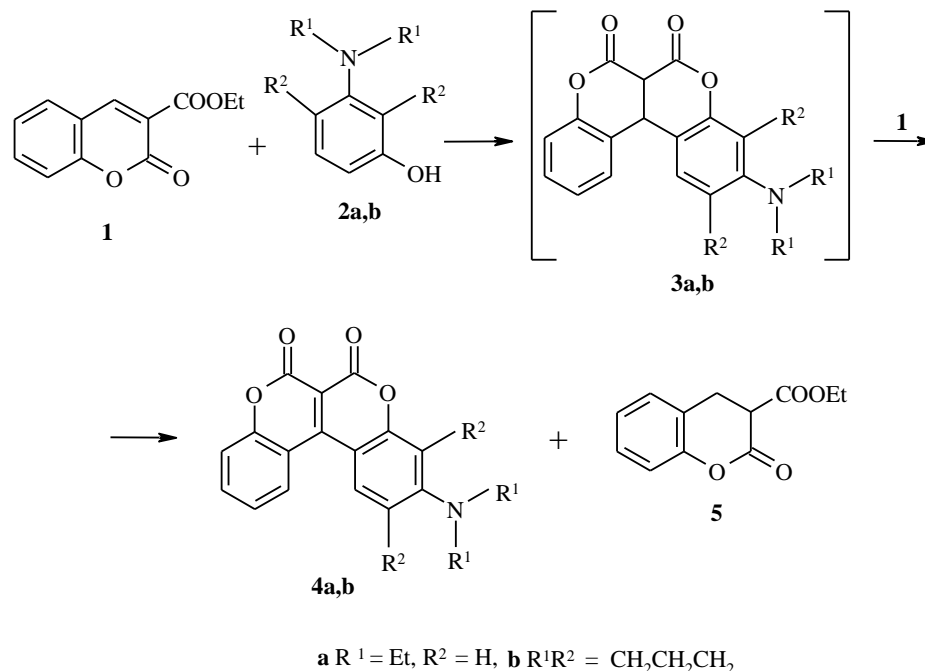


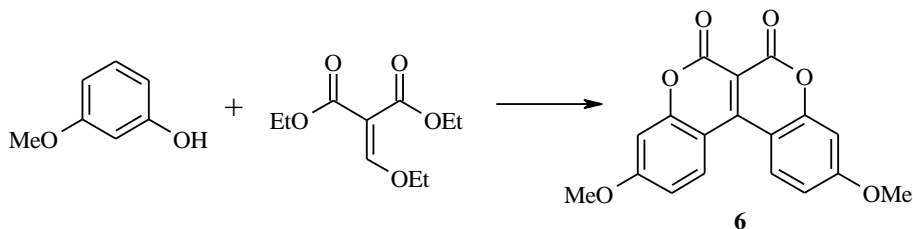
СИНТЕЗ 6Н,7Н-[1]БЕНЗОПИРАНО[3,4-с][1]БЕНЗОПИРАН-6,7-ДИОНОВ

Ключевые слова: 6Н,7Н-[1]бензопирано[3,4-с][1]бензопиран-6,7-дион, кумаринокумарин, флуоресценция.

При попытке получить соединение **3а** конденсацией эфира кумарин-3-карбоновой кислоты (**1**) с *m*-диэтиламинофенолом **2а** из реакционной смеси вместо ожидаемого соединения было выделено интенсивно флуоресцирующее вещество с выходом 36%, спектр ЯМР ¹Н которого соответствовал структуре **4а**.



Ранее соединение подобной структуры **6** было получено в процессе сходного типа [1]. Авторы этой работы предполагали, что окисление на последней стадии осуществлялось кислородом воздуха.



Мы провели дополнительные исследования этой циклизации и выяснили, что окисление интермедиатов **3** происходит не под действием кислорода воздуха. В инертной атмосфере также образуются кумарино-кумарины **4**. Оказалось, что окислителем в этой реакции выступает кумарин **1**. В присутствии 2 экв. вещества **1** выход соединений **4** возрастал примерно вдвое. Образующийся при этом дигидрокумарин **5** был идентифицирован в реакционной смеси методом ТСХ при сравнении с веществом, специально полученным по методике [2]. Аналогичные свойства кумарина как окислителя наблюдали авторы работы [3].

Соединения 4а,б получают нагреванием в течение 1.5 ч при 140 °С смеси 10 ммоль кумарина **1** и 5 ммоль

аминофенолов **2a,b**. После охлаждения твердый остаток пере-кристаллизовывают из соответствующего растворителя.

6H,7H-3-Диэтиламино[1]бензопирано[3,4-с][1]бензопиран-6,7-дион (4a). Выход 74%. Т. пл. 176–177 °С (из спирта). УФ спектр (Shimadzu UV-3100), λ_{abs} 455 нм (CH₃CN); (Varian Cary Eclipse), λ_{em} 550 нм (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, TMC), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.27 (6H, т, *J* = 7.2, CH₃); 3.49 (4H, к, *J* = 7.2, NCH₂); 6.48 (1H, с, H-4); 6.71 (1H, д, *J* = 9.3, H-2); 7.33-7.38 (2H, м, H-9 + H-11); 7.65 (1H, т, *J* = 8.1, H-10); 8.05 (1H, д, *J* = 9.6, H-1); 8.20 (1H, д, *J* = 7.8, H-12). Найдено, %: С 71.60; Н 5.13; N 4.21. C₂₀H₁₇NO₄. Вычислено, %: С 71.63; Н 5.11; N 4.18.

(6H,7H-[1]Бензопирано[3,4-с][1]бензопиран-6,7-дион)-[2,3,4-*i,j*]-2,3,4,6,7,8-гексагидро-хинолизин (4b). Выход 86%. Т. пл. >300 °С (из ДМФА). УФ спектр (Shimadzu UV-3100), λ_{abs} 480 нм (CH₃CN); (Varian Cary Eclipse), λ_{em} 583 нм (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CF₃COOD, TMC), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.52 (4H, уш. с, NCH₂CH₂); 3.32 (4H, уш. с, NCH₂CH₂CH₂); 3.87 (4H, уш. с, NCH₂); 7.65–7.80 (2H, м, H-9 + H-11); 8.03 (1H, т, *J* = 7.8, H-10); 8.42 (1H, с, H-1); 8.50 (1H, д, *J* = 7.8, H-12). Найдено, %: С 73.48; Н 4.78; N 3.94. C₂₂H₁₇NO₄. Вычислено, %: С 73.53; Н 4.77; N 3.90.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Högberg, M. Vora, S. D. Drake, L. A. Mitscher, D. T. W. Chu, *Acta Chem. Scand. B*, **38**, 359 (1984).
2. H. Wamhoff, G. Schorn, F. Korte, *Chem. Ber.*, **100**, 1296 (1967).
3. F. Risitano, G. Grassi, F. Foti, C. Bilardo, *Heterocycles*, **55**, 1311 (2001).

Е. М. Пороник, М. П. Шандура, Ю. П. Ковтун

*Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: yu_kovtun@svitonline.com*

Поступило в редакцию
24.01.2006

ХГС. – 2006. – № 3. – С. 460.
