

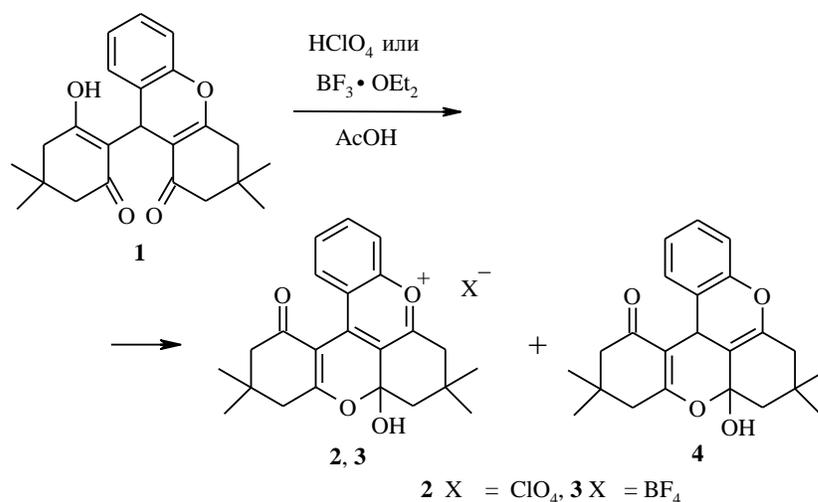
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ – ЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ ОКТАГИДРОХРОМЕНО- [2,3,4-*k,l*]КСАНТИЛИЯ

Ключевые слова: 9-димедонилтетрагидроксантен, оксо-1,5-дикетон, соли гидрохро-меноксантилия.

Семициклические 1,5-дикетоны ряда 2-(3-оксопропил)циклогексан-1,3-диона способны циклизоваться лишь в жестких условиях при кипячении в уксусном ангидриде с образованием замещенных тетрагидро-хроменонов [1]. Солеобразование также затруднено и имеет место лишь при наличии донорных заместителей при C₍₁₎ алифатической цепи оксосоединения [2]. Реакции аналогичных бициклических оксо-1,5-дике-тонов в периодической печати не представлены.

Нами впервые показана возможность ароматизации тетрагидроксанте-нового кольца 3,3-диметил-9-(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексил)-1,2,3,4-тетрагидро-9H-ксантен-1-она (**1**) под действием хлорной кислоты или эфирата трехфтористого бора с одновременной полуацетализацией 1,5-дикарбонильного фрагмента в гидрокситетрагидрохроменовый и обра-зованием, соответственно, перхлората **2** или тетрафторбората 8а-гидр-окси-7,7,11,11-тетраметил-13-оксо-6,7,8,8а,10,11,12,13-октагидрохромено-[2,3,4-*k,l*]ксантен-5-илия (**3**). Выходы солей составили 42.2 и 57.5% соответственно.



Одновременно с солями **2** или **3** выделен 5а-гидрокси-3,3,7,7-тетраме-тил-1H-2,3,4,5а,6,7,8,13b-октагидробензопирано[2,3,4-*k,l*]ксантен-1-он (**4**) (выходы 12.2 и 21.0%). Его образование позволяет предположить, что про-цесс полуацетализации предшествует ароматизации гетероциклического фрагмента субстрата.

Спектры ЯМР¹H записаны на приборе Bruker MSL-400 (400 МГц) при 25 °С в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС.

Соли 2, 3 и ксантенон 4. К 2 г (5.5 ммоль) соединения **1**, растворенного в смеси 20 мл уксусной кислоты и 5 мл уксусного ангидрида, при постоянном перемешивании в течение 1 ч добавляют 1.2 мл 70% хлорной кислоты. Смесь кипятят 6 ч. Полученный раствор нейтрализуют Na₂CO₃, частично упаривают и выливают в 100 мл диизопропилового эфира. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Выход перхлората **2** 1.07 г (42.2%). Т. пл. 83–84 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.89–7.51 (4H, м, H_{аром}); 3.77 (1H, с, OH); 2.15–2.81 (8H, м, CH₂); 1.04–1.1 (12H, м, CH₃). Найдено, %: С 59.24; Н 5.74; Cl 7.07. C₂₃H₂₅ClO₈. Вычислено, %: С 59.42; Н 5.42; Cl 7.63. Маточный раствор экстрагируют хло-роформом, экстракт упаривают и сушат. Получают 0.24 г (12.2%) гидроксibenзопирано-[2,3,4-*k,l*]ксантенона **4**. Т. пл. 192–194 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.92–7.10 (4H, м, H_{аром}); 5.18 (1H, с, H-13b); 3.72 (1H, с, OH); 2.07–2.44 (8H, м, CH₂); 0.99–1.08 (12H, м, CH₃). Найдено, %: С 74.92; Н 7.23. C₂₃H₂₆O₄. Вычислено, %: С 75.38; Н 7.46.

Тetraфторборат 8а-гидрокси-7,7,11,11-тетраметил-13-оксо-6,7,8,8а,10,11,12,13-окта- гидрохромено[2,3,4-*k,l*]ксант-5- илия (3) получают аналогично из 1 г (2.7 ммоль) трикетона **1** с выходом 0.71 г (57.5%). Т. пл. 220–222 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.90–7.48 (4H, м, H_{аром}); 3.92 (1H, с, OH); 2.16–2.84 (8H, м, CH₂); 1.00–1.14 (12H, м, CH₃). Соединение **4** выделяют в количестве 0.21 г (21.0%). Найдено, %: С 60.74; Н 5.66. C₂₃H₂₅BF₄O₄. Вычислено, %: С 61.08; Н 5.57.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 06-03-32667а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Г. Харченко, Л. И. Маркова, К. М. Коршунова, *ЖОХ*, **12**, 663 (1976).
2. Л. И. Маркова, Н. Г. Коробочкина, Т. Н. Сердюкова, В. Г. Харченко, *ХГС*, 1182 (2000). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **36**, 1032 (2000)].

А. Ю. Никишин, О. В. Федотова

*Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410026, Россия
e-mail: alehandron@mail.ru*

Поступило 18.11.2006
