

РЕАКЦИЯ 4,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-3-НИТРОЦИКЛОГЕКСА-3,5-ДИЕН-1,2-ДИОНА С ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

© 2023 г. Е. П. Ивахненко^{а, *}, В. И. Малай^а, О. П. Демидов^{б, **}, В. И. Минкин^а

^а Научно-исследовательский институт физической и органической химии

ФГАОУ ВО «Южного федерального университета»,

Россия, 344091 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2

^б ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Россия, 355017 Ставрополь, ул. Пушкина, 1

*e-mail: ivakhnenko@sfsedu.ru

**e-mail: odemidov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 21.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Взаимодействие 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона с вторичными аминами (пиперидином, морфолином, 1-метилпиперазином) в среде изопропилового спирта приводит к смеси продуктов, которые образуются в результате параллельно протекающих реакций присоединения по Михаэлю и ANRORC. Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C, ИК спектроскопии, данными элементного анализа. Молекулярная структура производных 3-нитроциклогекса-3-ен-1,2-дионов и цикlopenta-1,3-диена установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 3-нитрохинон, о-хинон, вторичные амины, ANRORC, присоединение по Михаэлю

DOI: 10.31857/S0514749223080049, **EDN:** JPETEW

ВВЕДЕНИЕ

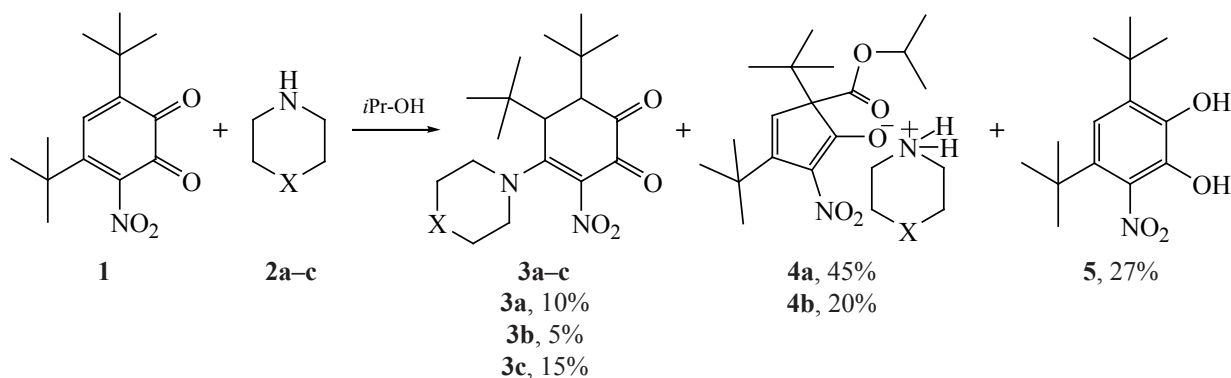
Реакции высокоэлектрофильных о-хинонов с аминами, в том числе реализующиеся во многих биохимических процессах, обычно протекают по пути сопряженного присоединения Михаэля с образованием на начальной стадии хинон-аминовых аддуктов, подвергающихся последующим внутри- или межмолекулярным превращениям [1, 2]. Подобная реакция осуществляется при взаимодействии 3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона с первичными аминами, приводя к образованию 3,6-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси-4-(алкилимино)-циклогекса-2,5-диенона [3], а со вторичными аминами – к образованию 3,6-ди-*трет*-бутил-4-(диалкиламино)бензол-1,2-диола [4]. В случае пространственно экранированного 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона этот канал реакции блокируется объемными *трет*-бутильными группами, а нуклеофильная атака амина направлена на один

из карбонильных углеродных центров, что приводит к образованию различных N,O-гетероциклов и о-аминофенолов [5–10]. Недавно мы показали [11, 12], что путь присоединения по типу Михаэля может быть деблокирован в 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионе (**1**) при введении в хиноновое кольцо сильной электроноакцепторной нитрогруппы в вицинальное положение по отношению к менее затрудненной карбонильной группе хинона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена изучению реакции 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона (**1**) со вторичными аминами **2** (пиперидином, морфолином, 1-метилпиперазином). Было найдено, что при взаимодействии эквивалентных количеств 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона (**1**) с вторичными

Схема 1



X = CH₂ (a), O (b), N-CH₃ (c).

аминами **2a-c** в среде изопропилового спирта образуется сложная смесь продуктов **3-5** (схема 1). Изменение условий проведения синтеза (температура, время) не приводит к существенному изменению состава и выходов продуктов реакции.

Строение соединений **3a, b** и **4a, b** было установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в соединении **3b** шестичленный цикл C¹-C²-C³-C⁴-C⁵-C⁶ за счет пространственного напряжения, вызванного наличием *трет*-бутильных групп в соседних положениях у атомов C⁵ и C⁶, соответственно, образует конформацию ванна с выходом атомов C³ и C⁶ из плоскости цикла. Длины связей C¹-C² и C²-C³ равны 1.417(3) и 1.432(4) Å, тогда как остальные длины связей равны 1.506(4)-1.557(3) Å и соответствуют одинарным связям углерод-угле-

род в циклогексане. Длины связей C³-O² и C⁴-O¹ равны 1.223(3) и 1.208(3) Å и соответствуют бензохиноновой форме [13]. Двугранный угол C¹¹-C⁵-C⁶-C⁷ равен 149.13° и демонстрирует существующие в молекуле пространственные напряжения. Строение соединения **3a** сходно строению соединения **3b**. Основные длины связей и валентные углы для соединений **3a, b** и **4a, b** приведены в табл. 1 и 2.

При использовании трехкратного избытка морфолина реакция протекала с восстановлением нитрохинона и образованием морфолин-4-иум 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси-6-нитрофенолята (**6**) (схема 2).

Предполагаем, что механизм образования соединений **3a-c** аналогичен ранее предложенному нами механизму реакции 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона с первичными

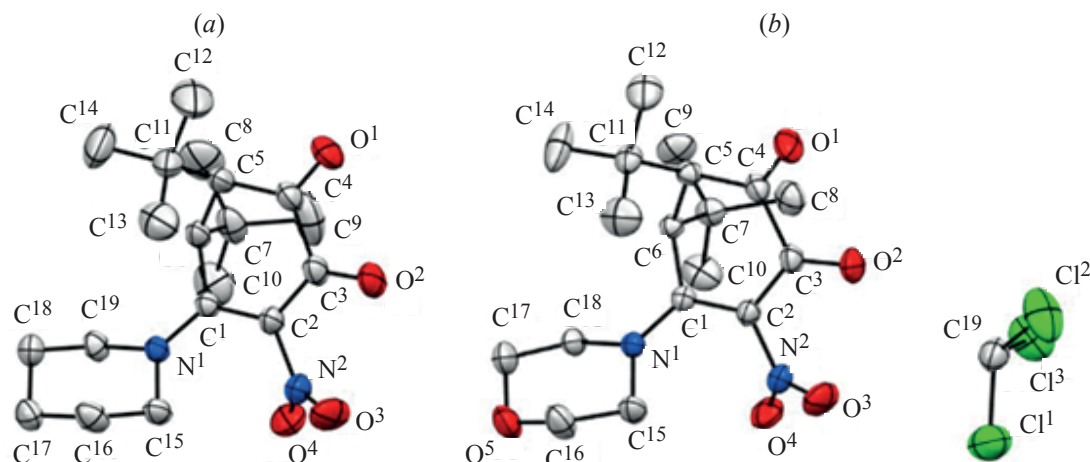


Рис. 1. Молекулярное строение соединений **3a** (a) и **3b** (b).

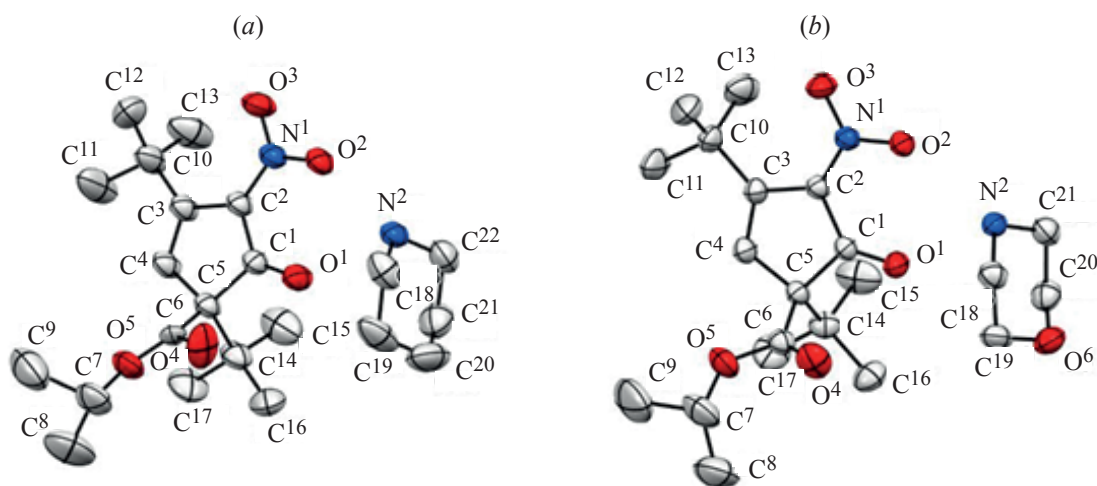


Рис. 2. Молекулярное строение соединений **4a** (a) и **4b** (b).

аминами [11]. В случае образования производных цикlopenta-1,3-диена **4a**, **b** реакция включает разрыв $O=C-C=O$ связи и нуклеофильную атаку алкоголята по ANRORC механизму, включающему гетеролитический разрыв связи (схема 3). Дальнейшее изучение механизма реакции будет проведено с использованием методов квантовой химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты и растворители являются коммерчески доступными (Aldrich) и использовались без дополнительной очистки. Полученные продукты были охарактеризованы методами 1H и ^{13}C ЯМР, ИК спектроскопии и данными элементного анализа. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance (600 МГц) (производство Германия) в растворе $CDCl_3$. ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Varian Excalibur 3100 FTIR. Элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario El cube (производство Германия). Рентгеноструктурные данные соединений **3a**, **b** и **4a**, **b** получены на дифрактометре Agilent SuperNova (Oxford Diffraction) (производство США) с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41 [14]. Структуры расшифрованы с помощью программы ShelXT, [15] уточнение ShelXL [15]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном приближении для неводородных атомов. Координаты атомов и другие параметры структур **3a**, **b** и **4a**, **b** депонированы в

Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2181212, 2181191, 2181221, 2181224; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Соединения **3a–c**, **4a**, **b** и **5** (общая методика).

К раствору 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона (1 ммоль, 265 мг) в изопропанол (10 мл) приливали раствор соответствующего вторичного амина (1 ммоль) в изопропанол (5 мл), кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После завершения реакции реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры.

5,6-Ди-трет-бутил-3-нитро-4-(пиперидин-1-ил)циклогекса-3-ен-1,2-дион (3a). Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола (20 мл), получено соединение **3a**. Выход 10% (35 мг), т.пл. 273°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2960 ш (C–H), 2871 ш (C–H), 1714 с (C=O), 1644 о.с (N=O), 1537 о.с (N=O), 1307 с (N=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.00 с (18H), 1.59–1.68 м (1H), 1.69–1.84 м (2H), 1.84–1.97 м (3H), 2.71 д (1H, J 0.9 Гц), 3.18–3.26 м (1H), 3.29 с (1H), 3.43 д.д.д (1H, J 13.3, 9.5, 3.6 Гц), 3.62–3.79 м (1H), 3.93–4.08 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.83, 24.17, 25.91, 28.55, 28.87, 35.79, 38.09, 48.63, 51.99, 54.08, 57.77, 130.38, 166.52, 169.41, 196.53. Найдено, %: C 65.05; H 8.69; N 8.02. $C_{19}H_{30}N_2O_4$. Вычислено, %: C 65.12; H 8.63; N 7.99.

5,6-Ди-трет-бутил-4-морфолино-3-нитроциклогекса-3-ен-1,2-дион (3b). Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовыва-

Таблица 1. Основные длины связей соединений **3a**, **b** и **4a**, **b**

Соединение 3a		Соединение 3b	
связь	длина, Å	связь	длина, Å
O ¹ –C ⁴	1.2064(16)	O ¹ –C ⁴	1.208(3)
O ² –C ³	1.2211(15)	O ² –C ³	1.223(3)
N ¹ –C ¹	1.3241(14)	N ¹ –C ¹	1.324(3)
N ¹ –C ¹⁹	1.4795(13)	N ¹ –C ¹⁸	1.478(3)
N ¹ –C ¹⁵	1.4802(14)	N ¹ –C ¹⁵	1.472(3)
N ² –O ³	1.247(6)	N ² –O ³	1.230(3)
O ⁴ –N ²	1.250(5)	O ⁴ –N ²	1.237(3)
N ² –C ²	1.4488(16)	N ² –C ²	1.433(3)
C ¹ –C ²	1.4181(15)	C ¹ –C ²	1.417(3)
C ² –C ³	1.4244(17)	C ² –C ³	1.432(4)
C ³ –C ⁴	1.5396(18)	C ⁴ –C ³	1.545(4)
C ⁵ –C ⁴	1.5145(17)	C ⁵ –C ⁴	1.506(4)
C ⁶ –C ⁵	1.5532(18)	C ⁶ –C ⁵	1.557(3)
C ⁶ –C ⁷	1.5837(19)	C ⁶ –C ⁷	1.584(3)
C ¹ –C ⁶	1.5114(14)	C ⁶ –C ¹	1.515(3)
C ⁵ –C ¹¹	1.570(2)	C ⁵ –C ¹¹	1.574(3)
Соединение 4a		Соединение 4b	
связь	длина, Å	связь	длина, Å
O ¹ –C ¹	1.2190(16)	O ¹ –C ¹	1.2202(17)
O ² –N ¹	1.2778(15)	O ² –N ¹	1.2784(15)
O ³ –N ¹	1.2581(15)	N ¹ –O ³	1.2595(16)
O ⁴ –C ⁶	1.242(13)	O ⁴ –C ⁶	1.190(2)
O ⁵ –C ⁶	1.29(2)	O ⁵ –C ⁶	1.338(2)
O ⁵ –C ⁷	1.452(18)	O ⁵ –C ⁷	1.457(3)
N ¹ –C ²	1.3529(15)	N ¹ –C ²	1.3546(16)
C ¹ –C ²	1.4420(17)	C ¹ –C ²	1.4467(18)
C ² –C ³	1.4765(17)	C ² –C ³	1.4738(18)
C ⁴ –C ³	1.3398(19)	C ³ –C ⁴	1.340(2)
C ³ –C ¹⁰	1.521(2)	C ³ –C ¹⁰	1.526(2)
C ⁵ –C ⁴	1.4977(19)	C ⁵ –C ⁴	1.4998(19)
C ⁵ –C ¹⁴	1.5913(18)	C ⁵ –C ¹⁴	1.5932(18)
C ⁵ –C ⁶	1.566(10)	C ⁵ –C ⁶	1.526(2)
C ⁵ –C ¹	1.5425(16)	C ¹ –C ⁵	1.5415(16)

Таблица 2. Основные валентные углы соединений **3a**, **b** и **4a**, **b**

Соединение 3a		Соединение 3b	
связь	угол, град	связь	угол, град
C ¹ –N ¹ –C ¹⁹	125.16(9)	C ¹ –N ¹ –C ¹⁸	125.3(2)
C ¹ –N ¹ –C ¹⁵	122.78(9)	C ¹ –N ¹ –C ¹⁵	123.6(2)
C ¹⁹ –N ¹ –C ¹⁵	111.95(9)	C ¹⁵ –N ¹ –C ¹⁸	110.9(2)
O ⁴ –N ² –C ²	117.27(17)	O ⁴ –N ² –C ²	118.2(2)
O ³ –N ² –O ⁴	123.7(2)	O ³ –N ² –O ⁴	122.0(3)
O ³ –N ² –C ²	119.00(19)	O ³ –N ² –C ²	119.7(2)
N ¹ –C ¹ –C ⁶	120.81(9)	N ¹ –C ¹ –C ⁶	120.1(2)
N ¹ –C ¹ –C ²	121.77(10)	N ¹ –C ¹ –C ²	122.3(2)
C ¹ –C ⁶ –C ⁵	109.97(9)	C ¹ –C ⁶ –C ⁵	110.40(19)
C ¹ –C ⁶ –C ⁷	113.35(11)	C ¹ –C ⁶ –C ⁷	113.25(19)
C ⁵ –C ⁶ –C ⁷	113.66(10)	C ⁵ –C ⁶ –C ⁷	113.1(2)
C ⁶ –C ⁵ –C ¹¹	115.76(10)	C ⁶ –C ⁵ –C ¹¹	115.5(2)
C ⁴ –C ⁵ –C ⁶	112.02(11)	C ⁴ –C ⁵ –C ⁶	112.4(2)
C ⁴ –C ⁵ –C ¹¹	111.20(12)	C ⁴ –C ⁵ –C ¹¹	111.1(2)
Соединение 4a		Соединение 4b	
связь	угол, град	связь	угол, град
O ² –N ¹ –C ²	120.39(11)	O ² –N ¹ –C ²	120.76(11)
O ³ –N ¹ –O ²	117.64(10)	O ³ –N ¹ –O ²	117.53(11)
O ³ –N ¹ –C ²	121.97(11)	O ³ –N ¹ –C ²	121.70(12)
C ¹ –C ⁵ –C ⁶	112.0(6)	C ⁶ –C ⁵ –C ¹	109.53(11)
C ¹ –C ⁵ –C ¹⁴	110.57(11)	C ¹ –C ⁵ –C ¹⁴	110.93(11)
C ⁶ –C ⁵ –C ¹⁴	109.8(4)	C ⁶ –C ⁵ –C ¹⁴	109.40(11)
C ⁴ –C ⁵ –C ¹	101.80(10)	C ⁴ –C ⁵ –C ¹	101.80(10)
C ⁴ –C ⁵ –C ⁶	108.8(5)	C ⁴ –C ⁵ –C ⁶	112.18(12)
C ⁴ –C ⁵ –C ¹⁴	113.67(12)	C ⁴ –C ⁵ –C ¹⁴	112.78(12)
C ² –C ³ –C ¹⁰	128.74(12)	C ² –C ³ –C ¹⁰	128.84(12)
C ⁴ –C ³ –C ²	107.76(12)	C ⁴ –C ³ –C ²	107.60(12)
C ⁴ –C ³ –C ¹⁰	123.47(12)	C ⁴ –C ³ –C ¹⁰	123.43(13)

ли из толуола (20 мл), получено соединение **3b**. Выход 5% (18 мг), т.пл. 283°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2968 ш (C–H), 2931 ш (C–H), 2858 ш (C–H), 1717 с (C=O), 1647 о.с (N=O), 1542 о.с (N=O), 1304 с (N=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.00 д (18H, J 3.0 Гц), 2.74 с (1H), 3.10–3.18 м (1H), 3.23 с (1H), 3.51–4.10 м (8H). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 28.59,

28.96, 35.97, 38.32, 48.25, 51.20, 52.79, 57.77, 64.81, 66.00, 130.70, 166.87, 168.65, 195.78. Найдено, %: C 61.41; H 7.98; N 7.97. C₁₈H₂₈N₂O₅. Вычислено, %: C 61.34; H 8.01; N 7.95.

5,6-Ди-трет-бутил-4-(4-метилпиперазин-1-ил)-3-нитроциклогекса-3-ен-1,2-дион (3с). Выпавший осадок отфильтровывали и перекристал-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 59 № 8 2023

Схема 2

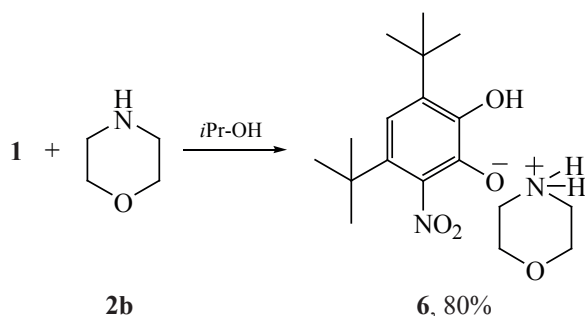
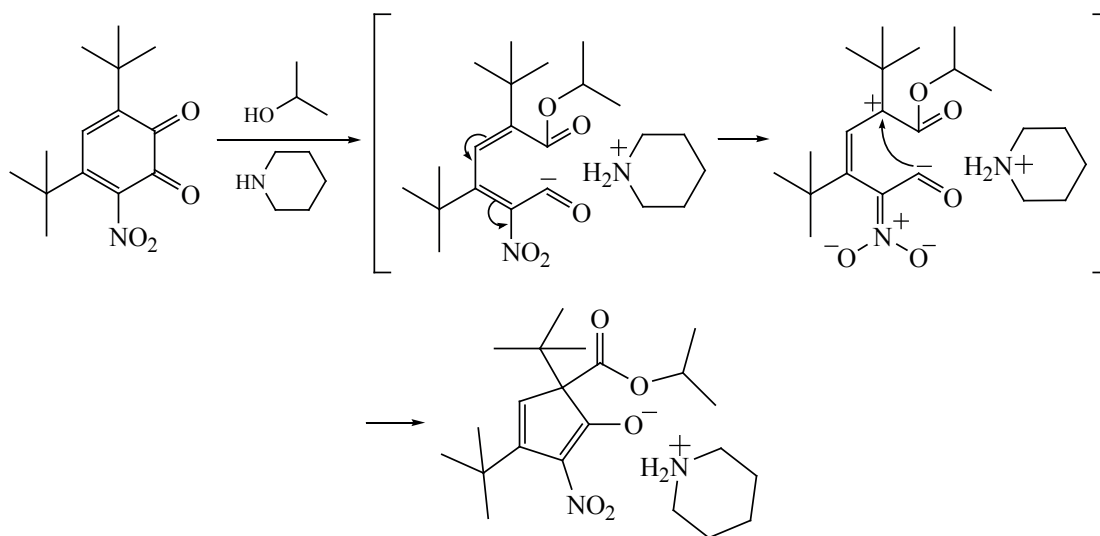


Схема 3



лизывали из изопропанола (20 мл), получено соединение **3с**. Выход 15% (55 мг), т.пл. 267°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2956 ш (C–H), 2875 ш (C–H), 2847 ш (C–H), 2796 ш (C–H), 1715 с (C=O), 1648 о.с (N=O), 1551 о.с (N=O), 1283 с (N=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.34 д (18H, J 21.3 Гц), 2.88–3.07 м (4H), 3.50–3.65 м (4H), 6.66 с (1H), 8.08 с (3H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.41, 29.30, 31.23, 34.95, 35.42, 44.12, 65.28, 112.51, 130.36, 134.84, 141.49, 142.20, 144.86. Найдено, %: С 62.51; Н 8.54; N 11.53. $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 62.44; Н 8.55; N 11.50.

Пипердин-1-иум 3,5-ди-*трет*-бутил-5-(изопроксикарбонил)-2-нитроциклопента-1,3-диенолят (4а). Выпавший осадок отфильтровывали, маточный раствор упаривали и перекристаллизовывали из изопропанола, получено соединение **4а**. Выход 45% (185 мг), т.пл. 110°C с разл. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2924 ш (C–H), 2854 ш (C–H), 2848 ш (C–H), 1733 с (C=O), 1665 о.с (N=O), 1581

с (N=O), 1465 с (CH_2), 1408 с (N=O), 1383 с (N=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.04 с (9H), 1.16 д (6H, J 6.3 Гц), 1.34 с (9H), 1.61 т (2H, J 5.8 Гц), 1.83 д.д (5H, J 11.5, 5.9 Гц), 3.02–3.22 м (4H), 4.96 д.т (1H, J 12.5, 6.2 Гц), 5.48 с (1H), 9.19 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.72, 21.74, 22.42, 22.79, 26.49, 30.01, 34.17, 37.14, 44.56, 66.20, 67.62, 115.57, 126.17, 152.94, 169.65, 194.27. Найдено, %: С 64.40; Н 9.30; N 6.85. $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 64.36; Н 9.33; N 6.82.

Морфолин-4-иум 3,5-ди-*трет*-бутил-5-(изопроксикарбонил)-2-нитроциклопента-1,3-диенолят (4b). Выпавший осадок отфильтровывали, маточный раствор упаривали и перекристаллизовывали из изопропанола, получено соединение **4b**. Выход 20% (83 мг), т.пл. 131°C с разл. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2921 ш (C–H), 2854 ш (C–H), 2748 ш (C–H), 1735 с (C=O), 1661 о.с (N=O), 1585 с (N=O), 1463 с (CH_2), 1410 с (N=O), 1381 с (N=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.04 с (9H), 8.66 с (1H),

Таблица 3. Основные кристаллографические параметры соединений **3a**, **b** и **4a**, **b**

Параметр	Соединение			
	3a	3b	4a	4b
Брутто-формула	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ O ₄	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₅ , CHCl ₃	C ₂₂ H ₃₈ N ₂ O ₅	C ₂₁ H ₃₆ N ₂ O ₆
<i>M</i>	350.45	471.79	410.54	412.52
<i>T</i> , К	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	P 1 21/n 1	P 21 21 21	P-1	P-1
<i>a</i> , Å	9.03890(10)	11.65140(10)	6.73240(10)	6.63559(19)
<i>b</i> , Å	15.52140(10)	12.98430(10)	11.8630(3)	10.2509(3)
<i>c</i> , Å	14.08200(10)	15.01100(10)	16.5442(4)	17.9362(7)
α , град	90	90	102.977(2)	97.204(3)
β , град	99.6170(10)	90	90.881(2)	91.601(3)
γ , град	90	90	103.838(2)	98.324(3)
<i>V</i> , Å ³	1947.89(3)	2270.94(3)	1246.87(5)	1196.34(7)
<i>Z</i>	4	4	2	2
<i>d</i> _{расч.} , г·см ⁻³	1.195	1.380	1.093	1.145
μ , мм ⁻¹	0.676	3.930	0.621	0.682
θ_{max} , град	76.0590	75.6730	76.1800	75.9970
<i>T</i> _{мин} / <i>T</i> _{макс}	0.396/1.000	0.251/1.000	0.833/0.969	0.815/0.934
Число рефлексов				
измеренных	20912	13436	26127	9076
независимых	4092	4652	5226	9076
с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3775	4522	4626	7808
<i>R</i> _{int}	0.0179	0.0239	0.0327	(двойникование кристалла)
Число уточняемых параметров	240	299	316	271
GOOF	1.052	1.034	1.041	1.026
<i>R</i> ¹ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0436	0.0418	0.0563	0.0463
<i>wR</i> ² (по всем отражениям)	0.1273	0.1096	0.1735	0.1337
Остаточная электронная плотность (Δρ _{мин} /Δρ _{макс}), еÅ ⁻³	0.22/−0.17	0.28/−0.47	0.31/−0.23	0.14/−0.22

1.18 д (6H, *J* 6.3 Гц), 1.34 с (9H), 3.16–3.18 м (4H), 3.90–3.93 м (4H), 4.97 д.т (1H, *J* 12.5, 6.2 Гц), 5.54 с (1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.74, 21.75, 26.47, 26.52, 28.76, 30.00, 34.18, 37.23, 44.16, 64.89, 67.90, 116.34, 126.30, 152.75, 169.41, 195.04,. Найдено, %:

C 61.18; H 8.74; N 6.85. C₂₁H₃₆N₂O₆. Вычислено, %: C 61.14; H 8.80; N 6.79.

4,6-Ди-трет-бутил-3-нитробензол-1,2-диол (5). Маточный раствор упаривали и хроматогра-

фически разделяли методом колоночной хроматографии (носитель силикагель, элюент – гексан). $C_{14}H_{21}NO_4$. Выход 27% (72 мг) [16].

Морфолин-4-иум 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси-6-нитрофенолят (6). К раствору 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона (1 ммоль, 265 мг) в изопропанол (10 мл) приливали раствор морфолина (3 ммоль, 261 мг) в изопропанол (5 мл), кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. После завершения реакции реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, маточный раствор упаривали и перекристаллизовывали из изопропанола, получено соединение **6**. Выход 80% (283 мг), т.пл. 135°C с разл. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3337 ш (O–H), 2953 ш (C–H), 2863 ш (C–H), 1463 с (CH_2), 1504 с (N=O), 1441 с (N=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.01 д (18H, J 5.1 Гц), 2.28–2.33 м (1H), 2.34 с (3H), 2.46–2.55 м (1H), 2.73 с (1H), 2.74–2.79 м (1H), 2.85 д (1H, J 11.9 Гц), 3.19 д (1H, J 13.4 Гц), 3.24 с (1H), 3.55 д.д.д (1H, J 13.4, 9.8, 3.4 Гц), 3.72 д.д.д (1H, J 13.2, 9.9, 3.1 Гц), 4.09 д (1H, J 13.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.60, 28.95, 29.21, 29.65, 36.00, 38.33, 45.42, 48.48, 51.01, 52.44, 53.00, 54.40, 57.80, 130.82, 134.30, 166.78, 168.91, 196.09. Найдено, %: C 60.93; H 8.6; N 7.94. $C_{18}H_{30}N_2O_5$. Вычислено, %: C 61.00; H 8.53; N 7.90.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона (**1**) со вторичными аминами **2** (пиперидином, морфолином, 1-метилпиперазином) в среде изопропилового спирта включает присоединение амина по типу Михаэля с последующим сигматропным 1,2-сдвигом *трет*-бутильной группы и параллельное сужение цикла хинона по ANRORC механизму, ведущее к производным циклопента-1,3-диена.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-13-00022, <https://rscf.ru/project/19-13-00022/>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ивахненко Евгений Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0338-6466>

Малай Василий Игоревич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5302-743X>

Демидов Олег Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3586-0487>

Минкин Владимир Исаакович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6096-503X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang J., Cohen Stuart M.A., Kamperman M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 8271–8298. doi 10.1039/C4CS00185K
2. Bruins J.J., Albada B., van Delft F.L. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 4749–4756 doi 10.1002/chem.201703919
3. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Курский Ю.А., Абакумова Л.Г. *Изв. АН. Сер. хим.* **2006**, 55, 1151–1155. [Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Kurskii Y.A., Abakumova L.G. *Russ. Chem. Bull.* **2006**, 55, 1195–1199.] doi 10.1007/s11172-006-0398-5
4. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Курский Ю.А., Бубнов М.П., Фукин Г.К., Абакумова Л.Г. *Изв. АН. Сер. хим.* **2007**, 56, 1849–1856. [Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Kurskii Y.A., Bubnov M.P., Fukin G.K., Abakumova L.G. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 1849–1856.] doi 10.1007/s11172-007-0287-6
5. Абакумов Г.А., Дружков Н.О., Курский Ю.А., Шавырин А.С. *Изв. АН. Сер. хим.* **2003**, 52, 712–717. [Abakumov G.A., Druzhkov N.O., Kurskii Y.A., Shavyrin A.S. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 712–717.] doi 10.1023/A:1023979311368
6. Абакумов Г.А., Дружков Н.О., Курский Ю.А., Абакумова Л.Г., Шавырин А.С., Фукин Г.К., Поддельский А.И., Охлопкова Л.С. *Изв. АН. Сер. хим.* **2005**, 11, 2491–2496. [Abakumov G.A., Druzhkov N.O., Kurskii Y.A., Abakumova L.G., Shavyrin A.S., Fukin G.K., Poddelskii A.I., Okhlopko L.S. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 2571–2577.] doi 10.1007/s11172-006-0157-7
7. Vinsova J., Horak V., Buchta V., Kaustova J. *Molecules.* **2005**, 10, 783–793. doi 10.3390/10070783
8. Vasu D., Leitch J.A., Dixon D.J. *Tetrahedron.* **2019**, 75, 130726–130731. doi 10.1016/j.tet.2019.130726
9. Ivakhnenko E., Romanenko G., Kovalenko A., Revinskii Yu., Knyazev P., Kuzmin V., Minkin V. *Dyes Pigm.* **2018**, 150, 97–104. doi 10.1016/j.dyepig.2017.11.009

10. Cherkasov V., Druzhkov N., Kocherova T., Fukin G., Shavyrin A. *Tetrahedron*. **2011**, 67, 80–84. doi 10.1016/j.tet.2010.11.030
11. Ivakhnenko E., Malay V., Romanenko G., Demidov O., Knyazev P., Starikov A., Minkin V. *Tetrahedron*. **2021**, 79, 131841–131846. doi 10.1016/j.tet.2020.131841
12. Ivakhnenko E., Malay V., Demidov O., Starikov A., Minkin V. *Tetrahedron*. **2022**, 103, 132575–132581. doi 10.1016/j.tet.2021.132575
13. Bhattacharya S., Gupta P., Basuli F., Pierpont C.G. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5810–5816. doi 10.1021/ic025766+
14. CrysAlisPro, version 1.171.38.41, Rigaku Oxford Diffraction. 2015.
15. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A*. **2015**, 71, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
16. Ley K., Müller E., Ley K., Müller E. *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1402–1412.

Reaction of 4,6-Di-*tert*-butyl-3-nitrocyclohex-3,5-diene-1,2-dione with Secondary Amines

E. P. Ivakhnenko^{a, *}, V. I. Malay^a, O. P. Demidov^{b, **}, and V. I. Minkin^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,
prosp. Stachki, 194/2, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b North Caucasus Federal University, ul. Kulakova, 2, Stavropol, 355029 Russia

*e-mail: e.ivakhnenko@ipoc.sfedu.ru

**e-mail: odemidov@gmail.com

Received July 11, 2022; revised July 21, 2022; accepted July 22, 2022

Reaction of 4,6-di-*tert*-butyl-3-nitrocyclohexa-3,5-diene-1,2-dione with secondary amines (piperidine, morpholine, 1-methylpiperazine) in isopropanol leads to a mixture of products formed as a result of parallel reactions of Michael addition and ANRORC. The compounds obtained were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR spectroscopy, and elemental analysis. Molecular structure of 3-nitrocyclohexa-3-ene-1,2-dione and cyclopenta-1,3-diene derivatives was established by X-ray diffraction analysis.

Keywords: nitroquinone, *o*-quinone, secondary amines, ANRORC, Michael addition