

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРЫ ЭФИРОВ α -АЛКИЛ- α -(2,2-
 ДИАЛКИЛДИГИДРОПИРЕН-1'-ИЛ)ЦИАНУКСУСНОЙ
 КИСЛОТЫ

С. А. ВАРТАНЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН, С. А. КАРАМЯН и
 К. А. ТАТЕВОСЯН

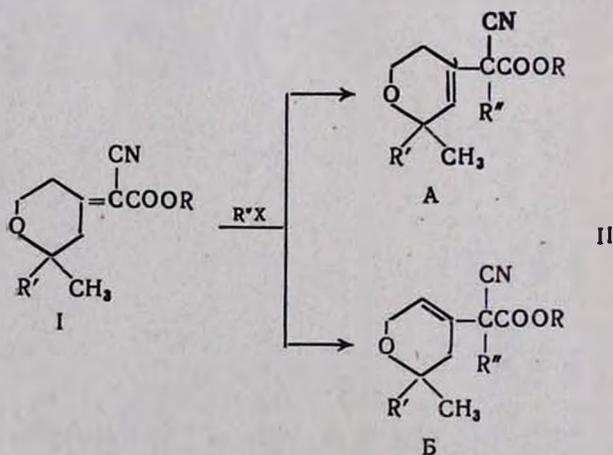
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1977

Взаимодействием эфиров 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксусной кислоты с алкилгалогенидами получены эфиры α -алкил- α -(2,2-диалкил- $\Delta^{3,4(4,5)}$ -дигидропирен-4)циануксусной кислоты. Сняты масс-спектры последних.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 5.

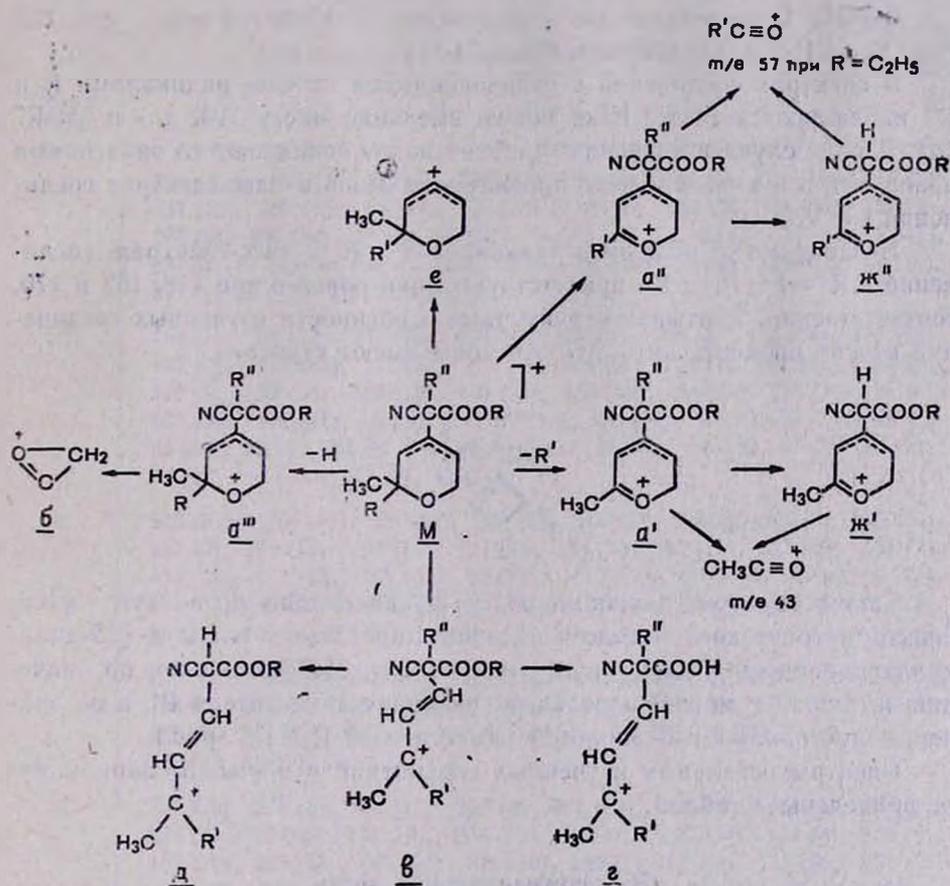
На основании литературных данных относительно алкилирования алкилиденмалоновых [1], ацетоуксусных [2] и циануксусных [3] эфиров можно было предположить, что алкилирование 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксусных эфиров I приведет к образованию изомерных эфиров А и Б, отличающихся положением двойной связи. Это было подтверждено экспериментально. С помощью ГЖХ показано, что изомерные α -алкил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусные эфиры II получают в соотношении 3 : 1.



В ИК спектрах обнаружены частоты поглощения, характерные для карбонила (1750) и связей $\text{—C}\equiv\text{N}$ (2250), —HC=C— (1640 cm^{-1}).

Рассмотрение ЯМР спектров соединений II показало, что олефиновые протоны в $\Delta^{3,4(4,5)}$ находятся в слабом поле и из-за наличия в цикле геминальных и вицинальных протонов расщепление сигналов метиновых групп в слабом поле имеет характерный вид. Для всех соединений II прямое сравнение площадей двух сигналов ($-\text{CH}-$) при интегрировании спектра показывает, что один из двух изомеров составляет в смеси 25—30% при 5,92 и 6,18 м. д.

Для всех изученных соединений (I, III, V, VI, IX, X, XI и XIV) характерно отсутствие в масс-спектрах пика молекулярного иона. Аналогично тетрагидропирану [4] и некоторым его производным [5], одно из основных направлений распада молекулярного иона инициируется локализацией заряда на атоме кислорода гетероцикла (схема).



Далее элиминированием алкильного радикала или атома водорода из положений α и α' образуются оксониевые ионы типа a (a' , a'' , a'''), а разрывом связей $\text{O}-\text{C}_1$ и C_4-C_5 иона a''' возникает ион b с m/e 43, являющийся одним из наиболее характерных и интенсивных (70—100%) во всех масс-спектрах. Возможно также образование ионов с m/e 43 и m/e 57 из a' , z' и a'' , z'' соответственно, имеющие строение $\text{R}'\text{C}\equiv\text{O}^+$.

В спектрах наблюдается также пик иона $[M-43]^+$ (ϵ), образование которого из молекулярного иона можно объяснить разрывом тех же связей с одновременной миграцией атома водорода от элиминирующегося радикала к C_4 . В случаях VI и IX пик иона $[M-43]^+$ является основным, а для X он имеет интенсивность 65% от максимального.

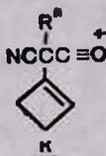
Для соединений с заместителями R и R'' большими, чем CH_3 группа, элиминирование соответствующего алкена из иона ϵ приводит к образованию перегруппировочных ионов типа ζ и δ .

Аналогично иону δ из a' и a'' возможно образование перегруппировочных ионов типа η (η', η''), которые часто по массовому числу совпадают с другими ионами, а в спектре XIV, например, проявляются как индивидуальный ион с m/e 194.

Весьма характерным для определения R' является ион с m/e 111 (при $R' = CH_3$) и m/e 125 (при $R' = C_2H_5$).

В спектрах соединений с отличающимися от CH_3 радикалами R и R'' наблюдаются также пики ионов, имеющие массу $M-R$ (ϵ) и $M-R''$ (η). В ряде случаев значения m/e этих ионов совпадают со значениями ионов a' и ϵ и в чистом виде проявляются лишь в масс-спектрах соединений I и V.

Независимо от величины радикалов R и R' в масс-спектрах соединений с $R'' = Et, Pr$ и Bu присутствуют пики ионов с m/e 148, 162 и 176, соответственно. Учитывая структурные особенности изученных соединений можно предположить, что эти ионы имеют строение



Таким образом, закономерности фрагментации позволяют масс-спектрометрическим методом идентифицировать α -алкил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусные эфиры. Действительно, по значению m/e иона ϵ можно определить величину заместителя R', а по значению m/e ионов ζ и δ —природу заместителей R и R'' (рис.).

Спектры остальных изученных соединений в нормализованном виде приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на хроматографе «Хром-2» с жидкой фазой—силиконом ХЕ-60 и ПЭГ-20000 при 100—120°. ИК спектры сняты на спектрометре UR-10, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом вещества в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 40—45 эв и температуре напуска 60—65°.

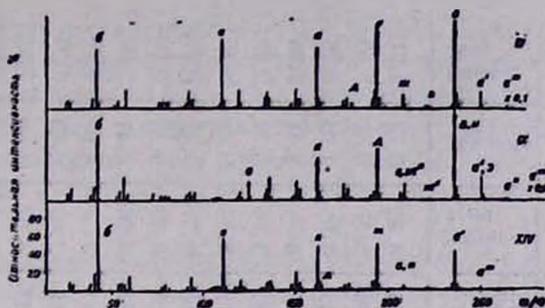


Рис.

Таблица 1

Таблица нормализованных масс-спектров

Соединения	М а с с - с п е к т р ы
I	236 (0,3), 222 (4), 210 (2), 208 (13), 194 (2), 166 (6), 165 (16), 164 (8), 151 (32), 150 (14), 149 (8), 137 (22), 136 (10), 120 (9), 111 (30), 108 (6), 107 (8), 106 (10), 95 (6), 93 (10), 91 (6), 81 (7), 80 (7), 79 (10), 77 (7), 68 (6), 67 (6), 66 (8), 59 (20), 56 (6), 55 (12), 53 (8), 43 (100), 41 (16), 39 (6), 29 (12), 28 (8), 27 (7)
III	264 (1), 250 (12), 237 (16), 236 (88), 222 (2), 208 (5), 194 (34), 193 (19), 192 (20), 178 (23), 177 (6), 176 (7), 174 (6), 164 (7), 162 (16), 152 (7), 151 (9), 150 (33), 148 (26), 136 (11), 135 (18), 134 (23), 133 (7), 121 (6), 120 (30), 112 (11), 111 (100), 107 (11), 106 (14), 97 (6), 95 (12), 94 (8), 93 (21), 92 (6), 91 (11), 83 (6), 81 (8), 67 (7), 59 (18), 57 (6), 55 (13), 44 (18), 43 (100), 42 (7), 41 (18)
V	278 (0,5), 264 (10), 251 (14), 250 (78), 236 (1), 222 (5), 209 (6), 208 (28), 207 (9), 206 (15), 192 (15), 176 (8), 164 (6), 162 (13), 152 (10), 151 (7), 150 (26), 149 (12), 148 (24), 120 (10), 112 (11), 111 (100), 97 (8), 95 (9), 93 (14), 83 (8), 81 (8), 79 (8), 71 (6), 69 (6), 67 (6), 59 (12), 57 (11), 56 (16), 44 (6), 43 (86), 42 (6), 41 (12)
VI	250 (0,7), 236 (3), 223 (6), 222 (15), 210 (9), 209 (14), 208 (100), 206 (9), 194 (6), 178 (8), 166 (12), 165 (10), 164 (8), 151 (12), 150 (10), 149 (9), 136 (6), 134 (6), 125 (16), 107 (6), 106 (8), 97 (8), 79 (6), 59 (8), 57 (34), 55 (11), 43 (72)
X	292 (10), 278 (3), 264 (17), 252 (6), 251 (12), 250 (66), 249 (6), 236 (2), 222 (3), 221 (8), 208 (13), 206 (12), 194 (4), 192 (14), 181 (6), 176 (6), 162 (10), 150 (13), 149 (14), 148 (16), 136 (5), 134 (8), 125 (20), 121 (5), 120 (10), 111 (6), 108 (6), 107 (15), 106 (8), 97 (10), 95 (7), 93 (8), 91 (6), 81 (7), 79 (10), 76 (8), 73 (15), 69 (6), 67 (7), 59 (9), 57 (44), 55 (20), 53 (7), 43 (100), 42 (22), 29 (14), 28 (9), 27 (9)

* В скобках за массовым числом приведены интенсивности в процентах.

Эфиры α -метил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусной кислоты (I, VI, XI). К смеси 0,01 моля эфира 2,2-диалкилтетрагидропи-

Таблица 2

Эфиры α -алкил- α -(2,2-диалкил- $\Delta^{3,4(4,5)}$ -дигидропирен-4)циануксусной кислоты

Соединение	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		C, %		N, %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	68	135—140/6	1,4699	1,0573	65,36	65,83	7,96	8,02	5,78	5,91
II	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	66	154—158/8	1,4721	1,0429	67,04	66,93	8,96	8,37	6,37	5,56
III	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	66	129—130/3	1,4702	1,0210	69,00	67,92	8,89	8,66	5,90	5,28
IV	C ₂ H ₅	CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	66	118—120/2	1,4722	1,0191	68,88	67,92	8,75	8,66	5,81	5,28
V	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₄ H ₉	67	136—137/3	1,4718	1,0389	68,61	68,81	8,85	8,96	5,73	5,02
VI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	67	142—143/4	1,4741	1,0802	66,21	66,93	8,19	8,37	5,45	5,56
VII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	68	140—142/4	1,4750	1,0462	68,04	67,92	9,15	8,66	5,48	5,28
VIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	67	150—152/5	1,4758	1,0234	68,40	68,81	8,50	8,96	5,42	5,02
IX	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	65	125—129/2,5	1,4751	1,0399	69,47	68,81	9,20	8,96	5,41	5,02
X	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	65	133—135/2,5	1,4732	1,0094	71,40	69,62	8,95	9,21	4,07	4,77
XI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	68	114—116/2,5	1,4688	1,0635	65,48	64,57	8,01	7,62	6,60	6,26
XII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	68	119—120/3,5	1,4598	1,0449	65,77	65,83	8,02	8,02	6,00	5,91
XIII	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	67	130—132/3	1,4725	1,0422	66,48	66,93	9,81	8,37	6,01	5,56
XIV	CH ₃	CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	67	115—118/2	1,4719	1,0353	66,19	66,93	8,21	8,37	5,47	5,56
XV	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	67	118—120/2,5	1,4738	0,9809	68,56	67,92	8,75	8,66	5,01	5,28

ранилиден-4-циануксусной кислоты и 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата при -3° прибавляют в течение 10 мин. метилат натрия, приготовленный из 0,25 г натрия и 3,5 мл абс. метилового спирта. Смесь нагревают при $60-65^{\circ}$ 15 час., отгоняют метанол, остаток обрабатывают ледяной водой, маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. После сушки и отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Эфиры α -алкил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусной кислоты (II—V, VII—X и XII—XV). Смесь 0,01 моля эфира I и 0,015 моля алкилгалогенида нагревают до 30° и при этой температуре приливают в течение 10 мин. метилат натрия, приготовленный из 0,25 г натрия и 3 мл абс. метилового спирта. Смесь нагревают при $55-60^{\circ}$ 5 час. Метанол отгоняют, к остатку прибавляют 5 мл воды и 0,01 моля серной кислоты, перемешивают 30 мин. и экстрагируют бензолом. Бензольный слой промывают 5% водным раствором серной кислоты, затем 20% раствором бисульфита натрия и вновь водой. Бензол отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

α -Ալկիլ- α -(2,2-դիալկիլդիդրոպիրեն-1'-իլ) Ցիանֆուսսալդի
էսթերները սինթեզը եւ նրանց ՄԱՍՍ-սպեկտրոսկոպիկ
ուսումնասիրութիւնը

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ս. Ա. ԲԱՐԱՄՅԱՆ և Կ. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

2,2-դիալկիլտետրահիդրոպիրանիլիդեն-4-ցիանֆուսսալդի էսթերների ալկիլմամբ սինթեզվել են α -ալկիլ- α -(2,2-դիալկիլդիդրոպիրեն-1'-իլ) ցիանֆուսսալդի էսթերները: Կատարված է այդ էսթերների մասս-սպեկտրոսկոպիական ուսումնասիրությունը:

SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC STUDIES OF α -ALKYL- α -(2,2-DIALKYLDIHYDROPYREN-1'-YL)CYANOACETATES

S. H. VARTANIAN, R. M. KHACHATRIAN, R. T. GRIGORIAN,
S. A. KARAMIAN and K. A. TATEVOSSIAN

α -Alkyl- α -(2,2-dialkyldihydropyren-1'-yl)cianoacetates have been obtained by the alkylation of (2,2-dialkyltetrahydropyranylidene-4) cyanoacetates.

The structure of the alkylation products has been confirmed by mass-spectrometric analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. C. Cope, E. M. Hancock, J. Am. Chem. Soc., 60, 2644 (1938); G. A. R. Ron, E. A. Speight, J. Am. Chem. Soc., 48, 2727 (1926); L. Seheiber, F. Massel, Ber., 48, 248 (1915); A. C. Cope, W. H. Hartung, E. M. Hancock, F. S. Grossly, J. Am. Chem. Soc., 62, 314 (1940).
2. L. G. Lupp, G. A. R. Ron, E. H. Jockton, J. Chem. Soc., 1928, 1642.
3. W. H. Wallingford, D. M. Lones, A. H. Homeyer, J. Am. Chem. Soc., 64, 576 (1942); E. C. Horning, A. F. Finelly, J. Am. Chem. Soc., 71, 3204 (1949).
4. R. Smakman, Th. J. De Voss, Org. Mass. Spectra, 1, 403 (1968).
5. R. Blemann, Mass Spectrometry McGraw-Hill, New York, 1962, p. 16.