

**ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА
4-АЛЛИЛОКСИ(ФЕНИЛОКСИ) -2-БУТИНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

М. О. МАНУКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

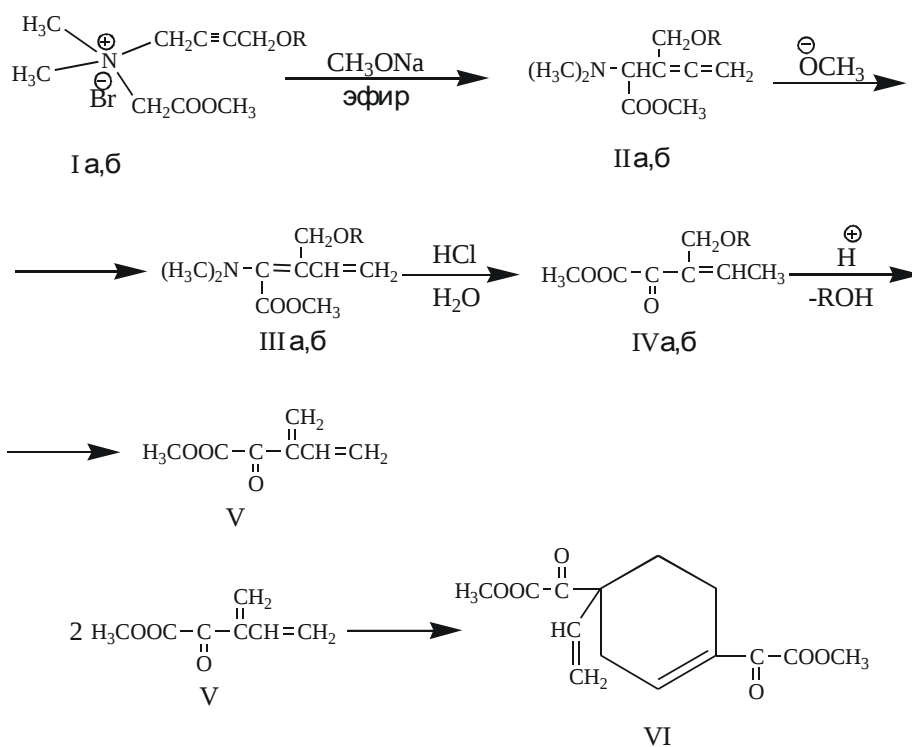
Поступило 23 V 2005

Аммониевые соли, содержащие наряду с 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутинильной метоксикарбонилметильную группу, под действием метилата натрия подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием аминокэфиров алленового строения, которые в результате прототропной изомеризации превращаются в диеновые аминокэфиры. Последние при действии разбавленной соляной кислоты образуют кетозэфиры, которые за счет 1,4-отщепления аллилового спирта или фенола дают метиловый эфир 3-метилен-2-оксо-4-пентеновой кислоты, циклодимеризация которого приводит к образованию 1,4-ди(метоксиоксалил)-4-винил-1-циклогексена.

Библ. ссылок 2.

Известно, что в результате 3,2-перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих алкоксикарбонилметильную и 4-алкокси-2-бутинильную группы, получают соответствующие диеновые аминокэфиры, которые под действием соляной кислоты образуют производные циклогексена[1].

В продолжение исследований нами изучена стивенсовская перегруппировка аммониевых солей аналогичного строения, содержащих в 4-положении бутин-2-ильной группы аллилокси- или фенилокси- заместитель. Указанные соли представляли интерес с точки зрения изучения влияния их структурных особенностей на возможность 1,4-отщепления аллилового спирта или фенола. Для осуществления перегруппировки Стивенса исследуемых аммониевых солей (Ia,б) в качестве основного агента выбран метилат натрия в абсолютном эфире.



R = CH₂CH=CH₂ (a), R = C₆H₅ (б)

Согласно представленной схеме, получающиеся в процессе реакции аминоэфиры IIIa,б под действием разбавленной соляной кислоты образуют соответствующие кетоэфиры IVa,б, которые в результате 1,4-отщепления аллилового спирта или фенола переходят в метиловый эфир 3-метилен-2-оксо-4-пентеновой кислоты (V), циклодимеризация которого приводит к образованию 1,4-ди(метоксиоксалил)-4-винил-1-циклогексена (VI).

В случае соли Ia по окончании реакции наряду с основным продуктом VI выделен метиловый эфир 2-оксо-3-аллилоксиметил-3-пентеновой кислоты (IVa) (10 %). Следует отметить, что в случае кетоэфира IVб наблюдается практически полное отщепление фенола, что, по всей вероятности, обусловлено большей стабильностью фенокисьной группы по сравнению с аллилокси группой.

При этом 1,4-отщепление спиртов от соединений IV приводит к s-цис-диеновому кетоэфиру, т. к. известно, что транс-диеновые компоненты в реакцию диенового синтеза не вступают [2].

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H спектров, а чистота проверена методом ГЖХ. Для подтверждения строения были использованы и спектры ЯМР ¹³C, а также эксперименты COSY, DEPT, HMQC, NOESY, что позволило провести отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C. В частности, в спектре ЯМР ¹³C VI наблюдаются четыре сигнала для атомов углерода карбонильной группы, два из которых характерны кетогруппе, а два других – сложноэфирной [1].

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75" в вазелиновом масле или тонким слоем, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 300 и 75,46 МГц, соответственно, относительно внутреннего стандарта ТМС в CDCl_3 . Анализ методом ГЖХ осуществлен на приборе "ЛХМ-80" с детектором по теплопроводности, температура колонки 50-220°C (16° С/мин), 2000'3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Синтез аммониевых солей (Ia,б). К 0,025 моля диметил-4-аллилокси(фенил-окси)-2-бутиниламина в 5 мл абсолютного эфира по каплям добавляли 0,025 моля метилового эфира бромуксусной кислоты. Смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Образовавшуюся соль несколько раз промывали абсолютным эфиром и высушили в эксикаторе над CaCl_2 .

Получено 6,65 г (87 %) гигроскопичной воскообразной соли Ia. Найдено, %: N 4,05; Br 26,74. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NBrO}_3$. Вычислено, %: N 4,58; Br 26,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 920, 985, 1640, 3025, 3090 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2240 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1080, 1230, 1730 (COO , $-\text{O}-$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 3,49 с (6H, NCH_3), 3,86 с (3H, OCH_3), 4,04 д т (2H, OCH_2 , J₁ 5,4, J₂ 1,5), 4,29 т (2H, OCH_2 , J 1,9), 4,87 с (2H, NCH_2CO), 4,89 т (2H, NCH_2 , J 1,9), 5,19 д д т (1H, $=\text{CH}_2$, J₁ 10,4, J₂ 1,8, J₃ 1,5), 5,29 д д т (1H, $=\text{CH}_2$, J₁ 10,4, J₂ 1,8, J₃ 1,5), 5,87 д д т (1H, $=\text{CH}$, J₁ 17,2, J₂ 10,4, J₃ 5,4).

Получено 7,2 г (84%) кристаллической соли Ib. Т.пл. 65-68°C. Найдено, %: N 3,97; Br 23,74. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NBrO}_3$. Вычислено, %: N 4,1; Br 23,4. ИК спектр, ν , см^{-1} : 720, 765, 1500, 1600, 3020, 3065 (C_6H_5), 2240 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1075, 1225, 1730 (COO , $-\text{O}-$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 3,45 с (6H, NCH_3), 3,81 с (3H, OCH_3), 4,85 с (2H, NCH_2CO), 4,89 т (2H, NCH_2 , J 1,9), 4,93 т (2H, OCH_2 , J₁ 9), 6,92-7,03 м (3H, C_6H_5) и 7,28 м (2H, C_6H_5).

Перегруппировка солей (Ia,б) под действием эфирной суспензии метилата натрия. К 0,02 моля соли в 15-20 мл абсолютного эфира добавляли 0,04 моля метилата натрия. Реакционную смесь периодически перемешивали и растирали. После окончания экзотермической реакции реакционную смесь кипятили 20 мин, затем добавляли воду и эфир. Эфирный слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты обрабатывали 1,5 н раствором соляной кислоты. Эфирный слой отделяли, а остаток дважды экстрагировали эфиром. Объединенные экстракты сушили сульфатом магния и после удаления растворителя перегоняли. В результате димеризации соединения V, образовавшегося из исходной соли Ia, получено 1 г (36 %) соединения VI и 0,9 г (32 %) в случае соли Ib. Т.кип. 192-194°C/3 мм рт ст, пр^{20} 1,5040. Найдено, %: C 59,51; H 5,25. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 60,00; H 5,71. ИК спектр, ν , см^{-1} : 920, 990, 1630, 1645, 3020, 3090 ($\text{C}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 1075, 1140, 1250, 1725 (COO), 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 2,04 д д д (1H, CH_2 , J₁ 13,5, J₂ 7,2, J₃ 6,1) и 2,21 д м (1H, CH_2 , J 13,5), 2,30-2,37 м (2H, CH_2), 2,62 д м (1H, CH_2 , J 19,9) и 2,89 д м (1H, CH_2 , J 19,9), 3,83 с (3H, OCH_3), 3,88 с (3H, OCH_3), 5,19 д (1H, $=\text{CH}_2$, J 17,6) и 5,34 д (1H, $=\text{CH}_2$, J 10,7), 5,92 д д (1H, $=\text{CH}$, J₁ 17,6, J₂ 10,7), 7,01 т т (1H, $=\text{CH}$, J₁ 4,1, J₂ 1,8). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J, Гц): 19.80 (CH_2), 28,20

(CH₂), 32,50 (CH₂), 51,55 (C), 52,54 (OCH₃), 52,61 (OCH₃), 118,98 (=CH₂), 135,16 (=C), 136,98 (=CH), 145,08 (=CH), 162,33 (COO), 186,48 (CO), 194,77 (CO).

Метилловый эфир 2-оксо-3-аллилоксиметил-3-пентеновой кислоты (IVa).

Т.кип. 125-131°C/ 3 мм рт ст, n_D^{20} 1,4656. Найдено, %: C 65,45; H 7,55. C₁₀H₁₄O₃. Вычислено, %: C 65,93; H 7,7. ИК спектр, ν , см⁻¹: 920, 987, 1635, 3025, 3085 (C=CH, CH=CH₂), 1080, 1145, 1250, 1725 (COO), 1680 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (J, Гц): 2,07 с (3H, CH₃CH=, J 7,1), 3,88 с (3H, OCH₃), 3,99 д т (2H, CH₂-CH=, J₁ 5,7, J₂ 1,5), 4,31 с (2H, OCH₂), 5,20 д к (1H, =CH₂, J₁ 10,3, J₂ 1,5), 5,28 д к (1H, =CH₂, J₁ 17,2, J₂ 1,5), 5,91 д д т (1H, CH=, J₁ 17,2, J₂ 10,3, J₃ 5,7), 7,04 к (1H, CH₃CH=, J 17,1).

4-ԱԼԻԼՕՔՍԻ(ՖԵՆԻԼՕՔՍԻ)-2-ԲՈՒՏԻՆԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱՆՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՂԻՄԵՐՈՒՄԸ

Մ. Օ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ամոնիումային աղերը, որոնք 4-ալիլօքսի(ֆենիլօքսի)-2-բուտինիլային խմբի հետ մեկտեղ պարունակում են մեթօքսիկարբոնիլմեթիլ խումբ, նատրիումի մեթիլատի ազդեցության տակ ենթարկվում են Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման ալենային կառուցվածքի ամինոէսթերների առաջացմամբ, որոնք պրոտոտրոպ իզոմերացումից հետո վերածվում են դիենային ամինոէսթերների: Վերջիններս նույն աղաթվի ազդեցության տակ առաջացնում են կետոէսթերներ, որոնք ալիլսպիրտի կամ ֆենոլի 1,4-պոկման հաշվին առաջացնում են 3-մեթիլեն-2-օքսո-4-պենտենաթթվի մեթիլէսթեր, որի ցիկլոդիմերացումը բերում է 1,4-դի(մեթօքսօալիլ)-4-վինիլ-1-ցիկլոհեքսենի առաջացմանը:

**CYCLODIMERIZATION OF STEVENS'S REARRANGEMENT PRODUCTS
4-ALLYLOXY(PHENYLOXY)-2-BUTYNYLAMMONIUM SALTS**

M. O. MANUKYAN

Ammonium salts, containing side by side 4-allyloxy(phenoxy)-2-butyrylic the methoxycarbonylmethyl group by sodium methylate undergo a 3,2-rearrangement of Stevens in formation of allenic aminoesters, which transformate after prototropic isomerization into dienic aminoesters. The latests form under the influence diluted hydrochloric acid corresponding ketoesters, which undergo an 1,4-elimination in formation of 3-methylene-2-oxo-pent-4-enoic acid methyl ester. Its cyclodimerization leads to 1,4-di(methoxyoxalyl)-4-vinyl-1-cyclohexene.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабаханян А.В., Овсеян В.С., Паносян Г.А., Кочарян С.Т. // ЖОрХ, 2004, т. 40, №7, с. 976.
[2] Онищенко А. С. Диеновый синтез. М., Изд. АН СССР, 1963, 649 с.