

А. В. Анисимов, А. А. Гришкян, Х. А. Гайсина, Е. А. Викторова

**ПЕРЕГРУППИРОВКА 1-АЛЛИЛОКСИ-2-АЛЛИЛТИО-
4-МЕТИЛБЕНЗОЛА В 2,4-ДИМЕТИЛ-6-АЛЛИЛ-7-ОКСИ-
2,3-ДИГИДРОБЕНЗОТИОФЕН**

1-Аллилокси-2-аллилтио-4-метилбензол перегруппировывается в *N,N*-диэтиланилине при 215°C с миграцией аллилокси- и аллилтио групп, образуя 2,4-диметил-6-аллил-7-окси-2,3-диметил-2,3-дигидробензотиофен.

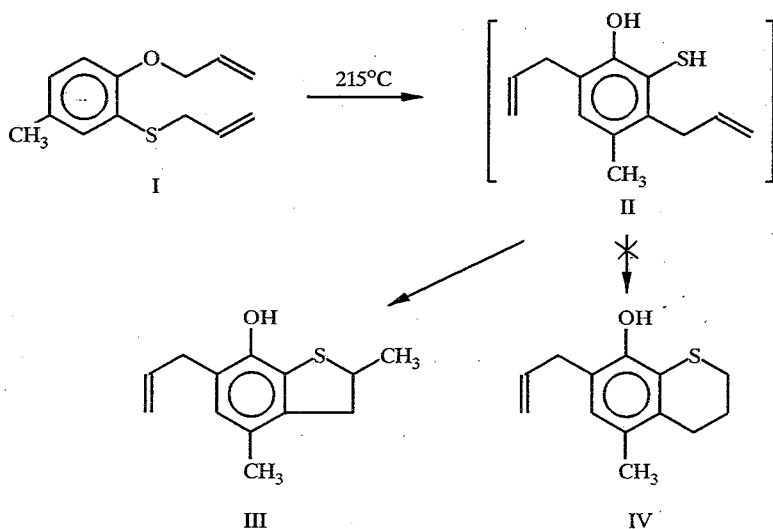
3,3-Сигматропные перегруппировки аллилариловых эфиров и сульфидов являются одним из универсальных методов получения кислород- и серосодержащих гетероциклических соединений [1—4]. В этой работе изучались термические превращения соединения, являющегося аллилариловым эфиром и сульфидом одновременно, — 1-аллилокси-2-аллилтио-4-метилбензола (I), для которого ранее была описана только реакция с SCl_2 , приводящая к соединениям со структурой тиа-краунов [5]. Предварительные исследования показали, что диаллильное производное I обладает достаточно высокой термической устойчивостью и при нагревании в среде жирно-ароматических аминов превращается с заметной скоростью лишь при температуре выше 195°C. Оптимальной для перегруппировки оказалась температура 215°C, выше которой наблюдалось сильное осмоление реакционной массы.

Перегруппировку 1-аллилокси-2-аллилтио-4-метилбензола проводили при 215°C в *N,N*-диэтиланилине. Полученная реакционная смесь обработкой щелочью Кляйзена была разделена на две части. Из щелочной фракции (38% от общей массы реакционной смеси) подкислением и последующей очисткой на силикагеле было выделено вещество, проанализированное далее методами ЯМР ^1H и ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Отдельно проводился анализ нейтральной части реакционной смеси, не растворимой в щелочи Кляйзена.

В спектре ЯМР вещества, выделенного из щелочной фракции, проявляется синглет при 6,95 м. д., соответствующий ароматическому протону, два мультиплета при 5,91 м. д. и 5,11 м. д., соответствующие протонам $=\text{CH}-$ и $=\text{CH}_2$ аллильной группы, а так же сигналы в области 3,41, 3,26 и 1,15 м. д., положение и форма которых соответствуют протонам фрагмента $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}$, характерного для молекулы 2-метил-2,3-дигидротиофена [6]; кроме того, в спектре при 2,15 присутствуют синглет метильной группы и при 3,34 м. д. мультиплет группы $-\text{CH}_2-$, связанные с ароматическим кольцом. ИК спектр этого вещества содержит широкую полосу в области $3000...3200\text{ см}^{-1}$, характерную для фенольного гидроксила. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что в щелочной фракции находится вещество, имеющее аллильную и гидроксильную группу, связанные с ароматическим кольцом. Для этого вещества можно предложить структуру, отвечающую продукту перегруппировки исходного диаллильного производного с миграциями аллилокси- и аллилтио групп.

Данное предположение основывается на том, что в одних и тех же условиях Кляйзеновская перегруппировка аллилариловых эфиров происходит с образованием *o*-аллилфенолов, а перегруппировка аллиларилсульфидов — с образованием циклических продуктов без выделения промежуточных аллилтиофенолов. Поскольку перегруппировка диаллильного производного I проводилась в кипящем *N,N*-диэтиланилине, а в этих

условиях замещенные аллиларилсульфиды перегруппировываются, образуя смесь 2,3-дигидробензотиофенов и тиохроманов [4], то можно полагать, что произошла перегруппировка исходного диаллильного производного I и последующая циклизация возникающего *o*-аллилтиофенола II. Положение и форма сигналов в спектре ЯМР, в котором отсутствуют сигналы протонов, характерные для тиохромановой системы, а также данные масс-спектрометрии, согласно которым полученное вещество имеет ту же массу, что и исходное диаллильное производное ($M=220$), дают основание считать, что продуктом реакции в данном случае является 2,4-диметил-6-аллил-7-окси-2,3-дигидробензотиофен (III):



В нейтральной части продуктов перегруппировки, не извлекаемой щелочью Кляйзена, находится, главным образом, исходное диаллильное производное I. Этот вывод можно сделать на основе данных спектра ЯМР этой фракции, в котором содержатся сигналы в области 7,02, соответствующие ароматическим протонам; сигналы в области 5,85 принадлежат метиновым протонам аллильных групп, сигналы в области 5,01 м. д. — протонам группы $\text{CH}_2=$. Сигналы при 4,51 и 3,39 относятся к протонам фрагментов CH_2 и CH_2S , а сигнал в области 2,19 м. д. соответствует протонам метильной группы, связанной с ароматическим кольцом.

В ИК спектре этого вещества отсутствует полоса, соответствующая фенольному гидроксилу, а его масс-спектр в точности совпадает с таковым для исходного 1-аллилокси-2-аллилтио-4-метилбензола [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H 25% растворов образцов сняты на спектрометре АМ-500, внутренний стандарт ТМС, точность определения величин химических сдвигов $\pm 0,01$ м. д. Хромато-масс-спектрометрический анализ проведен на приборе Finnigan MAT-112S в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 80 эВ со стеклянной колонкой $l=50$ м, $d=0,25$ мм с неподвижной фазой OV-101 при программировании температуры от 100 до 300 °С, ИК спектры сняты на приборе UR-20 в тонкой пленке.

1-Аллилокси-2-аллилтио-4-метилбензол получают согласно [5].

Термическая перегруппировка 1-аллилокси-2-аллилтио-4-метилбензола. Раствор 1,4 г 1-аллилокси-2-аллилтио-4-метилбензола в 30 мл *N,N*-диэтиланилина нагревают при кипячении в круглодонной колбе с обратным холодильником в атмосфере аргона 5 ч. После охлаждения реакционную смесь промывают 5 раз по 100 мл 10% раствором соляной кислоты для удаления диэтиланилина, а остаток растворяют в эфире. Эфирный слой промывают щелочью Кляйзена (35 г

КОН : 25 мл CH_3OH : 100 мл H_2O), щелочную вытяжку подкисляют, выделившееся масло экстрагируют эфиром, далее эфирный слой сушат, растворитель отгоняют, остаток очищают хроматографированием на силикагеле 40/100, элюент CCl_4 —гексан—эфир, 43 : 47 : 10. Нейтральную часть сушат, удаляют растворитель, остаток хроматографируют на силикагеле 40/100, элюент гексан.

2,4-Диметил-6-аллил-7-окси-2,3-дигидробензотиофен (III). Выход 0,45 г (32%). Спектр ПМР (CDCl_3): 6,95 (1H, с, аром.); 5,91 (1H, м, $-\text{CH}=\text{}$); 5,11 (2H, м, $=\text{CH}_2$); 3,41 (1H, кв, CHS); 3,26 (2H, д, CH_2); 3,34 (2H, м, CH_2); 2,15 (3H, с, CH_3); 1,15 (3H, д, CH_3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutz R. P. // Chem. Rev. — 1984. — Vol. 84. — P. 205.
2. Bennet G. B. // Synthesis. — 1977. — N 8. — P. 589.
3. Kwart H., Miles W. H., Horgan A. G., Kwart L. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — Vol. 103. — P. 1757.
4. Анисимов А. В., Панов С. М., Викторова Е. А. // ДАН. — 1982. — Т. 267. — С. 97.
5. Анисимов А. В., Гришкян А. А., Гайсина Х. А., Викторова Е. А. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1276.
6. Litvinova V. V., Anisimov A. V., Viktorova E. A. // Sulfur Letters. — 1991. — Vol. 13. — P. 19.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899

Поступило в редакцию 05.03.94