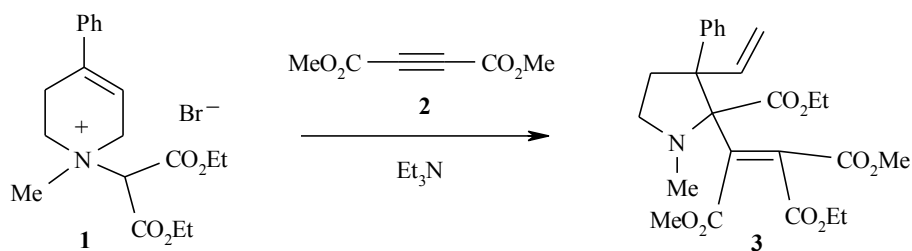


**О НЕОБЫЧНОМ КАСКАДНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ
1-ДИ(ЭТОКСИКАРБОНИЛ)МЕТИЛ-1-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-
1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНИЙБРОМИДА В ПРИСУТСТВИИ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИЭТИЛАМИНА**

Ключевые слова: бромид 1-ди(этоксикарбонил)метил-4-фенил-1,2,3,6-тетра-гидропиридина, N-илид, пирролидин, сигматропные перегруппировки.

На примерах превращений четвертичных солей 2,3-дигидро-1Н-инде-но[2,1-с]пиридиния [1], 1,2,3,4-тетрагидро-γ-карболиния [2] в тетрагидро-инденоазонины и в гексагидроазониноиндолы, соответственно, действием оснований в присутствии ацетилендикарбонического эфира была впервые установлена возможность расширения шестичленного Δ³-пиперидеино-вого кольца, имеющего при атоме азота алкоксикарбонилметильный заместитель, в девятичленное [1, 2]. В настоящей работе мы изучали взаимодействие 1-ди(этоксикарбонил)метил-1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидро-пиридинийбромид (1) с диметилловым эфиром ацетилендикарбонической кислоты (2) в присутствии триэтиламина в аналогичных условиях (20 °С, 32 ч). Однако вместо ожидаемого производного азонины из реакционной смеси колоночной хроматографией был выделен с выходом 25% необычно замещенный пирролидин 3, 2-этильная группа которого содержала три алкоксикарбонильных заместителя. Его строение однозначно подтверждено данными РСА, спектра ЯМР ¹Н, ИК спектра и хромато-масс-спектрометрии (детальные данные РСА будут представлены в отдельном сообщении).



Столь удивительное превращение соли 1 в пирролидин 3, сопровождающееся миграцией этоксикарбонильной группы, можно объяснить протеканием следующего каскада реакций. К первоначально образуемому N-илиду присоединяется электрофильный ацетилендикарбонический эфир 2 и затем в сформированном 1,4-цвиттер-ионе, по-видимому, происходит 1→3-ацильный сдвиг одной из этоксикарбонильных групп на карбанионный центр. Этот сдвиг приводит к новому илиду, который может претерпевать [3,2]-сигматропную перегруппировку [3–5] с рециклизацией пиперидеинового цикла в пирролидиновый.

Спектры ЯМР ¹Н зарегистрированы на спектрометре Bruker WP-400 (400 МГц) в ДМСО-d₆ (соединение 1) и CDCl₃ (соединение 3), внутренний стандарт – остаточные протоны деuterированного растворителя. ИК спектры записаны на спектрометре Инфралюм ФТ-801 в таблетках КВг. Для анализа реакционной смеси и чистоты выделенного соединения 3 использовали жидкостный хроматограф Agilent 1100 с детекторами DAD, ELSD Sedex 75, совмещенный с масс-спектрометром Agilent LC/MSD VL, ионизация электрораспылением. РСА соединения 3 осуществлен прямым методом на дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD, MoKα-излучение, графитовый монохроматор, θ- и ω-сканирование. Исходный 1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридин получали по методике [6].

1-Ди(этоксикарбонил)метил-1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридиний- бромид (1). К раствору 2.1 г (10 ммоль) 1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидро-пиридина в 20 мл абсолютного ТГФ добавляют 2.8 г (10 ммоль) броммалонового эфира, и смесь выдерживают 3 ч при кипении в атмосфере азота. К охлажденной реакционной смеси добавляют 50 мл гексана, выпавший осадок отделяют и перекристаллизовывают из ацетона, получают соединение 1, т. пл. 78 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1753 и 1741 пл (C=O), 1629 (C=C). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (J, Гц): 1.27 (6H, т, J = 7.2, OCH₂CH₃); 2.92 (2H, м, H-3); 3.35 (3H, с, NCH₃); 3.86 (2H, м, H-2); 4.33 (4H, м, OCH₂CH₃); 4.41 и 4.53 (1H каждый, оба уш. д, J = 16.5, H-6); 6.03 (1H, с, NCH₂COO); 6.15 (1H, уш. с, H-5); 7.18–7.61 (5H, м, C₆H₅). Найдено, %: Br 19.52;

N 3.42. C₁₉H₂₆BrNO₄. Вычислено, %: Br 19.42; N 3.39.

2-(3-Винил-1-метил-3-фенил-2-этоксикарбонилпирролидин-2-ил)-1,2-ди-(метоксикарбонил)-1-этоксикарбонилэтен (3). К суспензии 2.0 г (5 ммоль) четвертичной соли **1** и 1.5 г (10 ммоль) ацетилендикарбонового эфира **2** в 30 мл абсолютного диоксана добавляют 1.8 мл (14 ммоль) триэтиламина и перемешивают в атмосфере азота 32 ч при 20 °С. Растворитель упаривают в вакууме и остаток хроматографируют на колонке с SiO₂ в системе гексан–этилацетат с градиентом от 1:0 до 1:10. Получают 0.67 г (25%) соединения **3** в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 112–113 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1731 пл, 1727 (C=O), 1631 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.20 (3H, т, *J* = 7.6, OCH₂CH₃); 1.30 (3H, т, *J* = 7.6, OCH₂CH₃); 2.24 (3H, с, N–CH₃); 2.68 (2H, м, H-4); 2.86 и 3.33 (1H каждый, оба м, H-5); 3.45 (3H, с, OCH₃); 3.52 (1H, с, OCH₃); 4.08 и 4.22 (2H каждый, оба к, *J* = 7.6, OCH₂CH₃); 4.72 (1H, д, *J* = 17.2, CH=CH-*cis* H-*trans*); 5.05 (1H, д, *J* = 10.8, CH=CH-*cis* H-*trans*); 6.94 (1H, д, д, *J* = 17.2 и *J* = 10.8, CH=CH-*cis* H-*trans*.); 7.17–7.58 (5H, м, C₆H₅). Масс-спектр, *m/z*: 474 [M+H]⁺ Найдено, %: C 63.12; H 6.71; N 3.02 .C₂₅H₃₁NO₈. Вычислено, %: C 63.42; H 6.55; N 2.96. М 473.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Т. Солдатенков, С. В. Волков, С. А. Солдатова, *XГС*, 613 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 508 (2007)].
2. Г. С. Гимранова, С. А. Солдатова, Е. Г. Прокудина, А. Т. Солдатенков, К. Б. Полянский, *ЖОрХ*, **44**, 1416 (2008).
3. S. Mageswaran, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1953 (1981).
4. J. B. Sweeney, A. Tavassoli, N. B. Carter, J. F. Hayes, *Tetrahedron*, **58**, 10113 (2002).
5. С. А. Солдатова, Г. С. Гимранова, Ж. А. Мамырбекова, К. Б. Полянский, С. В. Акбулатов, А. Т. Солдатенков, *XГС*, 1670 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1420 (2007)].
6. C. J. Schmidle, R. C. Mansfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 425 (1956).

С. А. Солдатова,* А. Т. Солдатенков, Р. Р. Сулейманов,
Н. М. Колядина, В. Н. Хрусталева^а

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198, Россия
e-mail: sa.soldatova@gmail.com

Поступило 30.10.2009

^а Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, Россия
e-mail: vkx@xrlab.ineos.ac.ru

XГС. – 2009. – № 11. – С. 1749