

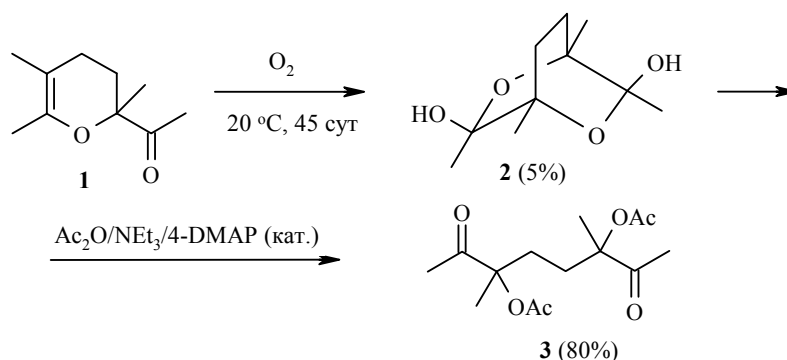
М. В. Мавров, С. Г. Злотин

1,3,4,6-ТЕТРАМЕТИЛ-2,5-ДИОКСАБИЦИКЛО[2,2,2]ОКТАН-3,6-ДИОЛ:
ПРИМЕР НОВОГО БИЦИКЛИЧЕСКОГО ГЕМИКЕТАЛЯ

Получен и охарактеризован 1,3,4,6-тетраметил-2,5-диоксабицикло [2,2,2]октан-3,6-диол – простейший синтетический аналог природного бициклического гемикетала.

Ключевые слова: бициклический гемикеталь, дигидропиран, аутоокисление.

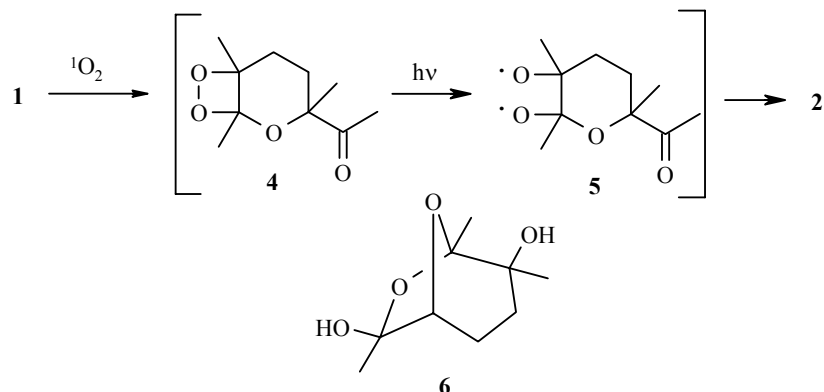
Нами установлено, что 2-ацетил-2,5,6-триметил-2,3-дигидропиран (**1**) (димер метилизопропенилкетона [1]) при длительной экспозиции на свету в атмосфере воздуха превращается, хотя и с невысоким выходом (4–5%) в ранее неизвестный бициклический гемикеталь **2**. Структура 1,3,4,6-тетраметил-2,5-диоксабицикло[2,2,2]октан-3,6-диола (**2**) установлена на основании совокупности спектральных данных и химическим путем: превращением в 3,6-диацетокси-3,6-диметилоктан-2,7-дион (**3**).



Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C гетероцикла **2** содержат по 5 сигналов неэквивалентных ядер ^1H и ^{13}C , что указывает на C_2 -симметрию молекулы. В спектре ЯМР ^1H , зарегистрированном в условиях двойного резонанса (NOESY), имеются обменные кросс-пики от метиленовых протонов в положениях 1,4. Отсутствие кросс-линий от взаимодействия указанных метиленовых протонов с протонами групп CH_3 в положениях 3 и 6, вероятно, свидетельствует об *эндо*-ориентации последних.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **2** наблюдается сигнал δ 98.1 м. д. гемацетальных атомов $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(6)}$. Интенсивная полоса поглощения в области 3400 см^{-1} в ИК спектре и фрагментный ион m/e 185 [$\text{M}^+ - \text{OH}$] в масс-спектре соединения **2** подтверждают наличие в его составе гидроксильных групп.

Превращение **1** → **2** протекает, вероятно, по схеме, включающей окисление дигидропирана **1** синглетным кислородом воздуха [2, 3], разрыв связи O–O в диоксетане **4** и восстановительную гетероциклизацию дирадикала **5** с образованием гетероцикла **2**.

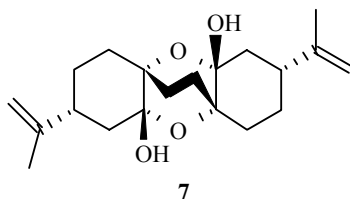


Возможны и другие направления замыкания цикла, например образование соединения **6**, однако выделить фиксируемые спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C позиционные и структурные изомеры соединения **2** нам не удалось.

Гетероцикл **2** достаточно устойчив в кристаллическом состоянии, однако в растворе постепенно расщепляется по связям C–O, превращаясь в карбонилсодержащие соединения. Так, спектр ЯМР ^{13}C раствора **2** в ДМСO- d_6 через 4–6 ч выдержки при комнатной температуре содержит интенсивный сигнал атома углерода карбонильной группы (δ 213.9 м. д), не принадлежащий соединению **2**.

Химическим подтверждением лабильности гетероциклической системы гемикетала **2** является его превращение с выходом 80% в дикетодиацетат **3** под действием смеси $\text{Ac}_2\text{O}-\text{NEt}_3$ в CH_2Cl_2 при 20 °С.

Следует отметить, что структура мостиковых циклических бис-полуацеталей встречается в живой природе. Так, недавно в работе [4] был описан диацеталь **7**, выделенный из *Symbopogon martini* Graminae (кустарниковое растение чернобородник семейства злаковых) и содержащий структурный фрагмент 2,5-диоксабицикло[2,2,2]октан-3,6-диола.



Вероятно, окисление карбонилсодержащих изопреноидов кислородом воздуха на свету способно протекать и в клетках живых организмов (по-видимому, под действием биокатализаторов) и может рассматриваться как один из возможных способов превращения энергии солнечного света в химическую энергию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DRX-500 (500 и 126 МГц соответственно), химические сдвиги ^1H и ^{13}C определяли относительно Me_4Si . Масс-спектры регистрировали на приборе MAT-112 с энергией ионизации ЭУ 70 эВ. ИК спектры снимали на спектрофотометре Spexord M-80. Исходный дигидропиран **1** получали по описанной ранее методике [1], ЯМР ^1H и ^{13}C спектры не приведены в сс. [1].

2,3,6-Триметил-6-ацетил-5,6-дигидропиран (1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.08* и 1.23 (3H, два с, CH_3); 1.32–1.56 (2H, м, CH_2); 1.49* и 1.52 (3H, два с, CH_3); 1.68–1.80 (1H, м, CH_2); 1.77 (3H, с, CH_3); 2.04–2.18 (1H, м, CH_2); 2.12 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 212.3, 142.9, 101.9, 81.4, 28.9, 28.1*, 24.2, 24.1, 23.8, 20.3*, 17.6, 16.4, 13.6*.

1,3,4,6-Тетраметил-2,5-диоксабицикло[2,2,2]октан-3,6-диол (2). Свежеперегнанный раствор 16.4 г (0.1 моль) дигидропирана **1** выдерживают на свету при $\sim 20^\circ\text{C}$ в течение 45 сут. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилацетата. Выход 0.75 г ($\sim 4.5\%$), т. пл. $139\text{--}140^\circ\text{C}$, R_f 0.46 (CHCl_3 –метанол, 10:1). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3384 уш. с (ОН), 2992, 2984, 2976, 2936, 1456, 1376, 1184, 1152, 1128, 1116, 1056, 968, 856. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.98 (6H, с, CH_3); 1.18 (6H, с, CH_3); 1.62 (2H, уш. кв, $J \approx 6.8$, CH_2); 1.88 (2H, уш. кв, $J \approx 6.8$, CH_2); 5.73 (2H, с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м. д.: 98.1, 72.3, 27.0, 23.5, 21.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): $[\text{M}]^+$ (отсутствует), 185 $[\text{M}^+ - \text{OH}]$ (40), 167 (16), 142 (63), 141 (65), 125 (30), 124 (37), 123 (40), 109 (57), 100 (21), 99 (57), 97 (23), 95 (27), 88 (43), 86 (38), 85 (100), 72 (72), 71 (40), 59 (19), 57 (58). Найдено, %: С 59.21; Н 9.04. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 59.38; Н 8.97.

3,6-Диацетокси-3,6-диметилоктан-2,7-дион (3). Раствор 0.41 г (2.01 ммоль) соединения **2**, 5 мл уксусного ангидрида, 5 мл триэтиламина и 15 мл каталитического количества 4-диметиламинопиридина в CH_2Cl_2 выдерживают 24 ч при 20°C . Далее медленно прибавляют 6 мл охлажденного метанола, раствор упаривают и после обычной обработки выделяют кристаллический диацетат **3**. Выход 0.46 г ($\sim 80\%$), т. пл. 118°C (этилацетат), R_f 0.61 (CHCl_3 –метанол, 10:1). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1724, 1372, 1360, 1256, 1232, 1132, 1096, 1024, 952. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.37 (6H, с, CH_3); 1.62–1.97 (4H, м, CH_2); 2.02 (6H, с, CH_3); 2.05 (6H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 206.4, 170.1, 85.1, 28.6, 23.9, 20.9, 20.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): $[\text{M}]^+$ (отсутствует), 243 (21), 201 (24), 141 (100), 125 (21), 124 (26), 123 (31), 115 (20), 107 (20), 99 (37), 97 (27), 95 (29), 85 (27), 55 (18). Найдено, %: С 58.49; Н 7.61. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 58.73; Н 7.25.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Dreux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 521 (1955).
2. A. P. Schaap, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6055 (1970).
3. R. Scarpati, M. R. Tesce, F. Cernola, A. Guitto, *Synlett*, No. 1, 17 (1998).
4. S. P. Kamat, A. M. D'Souza, S. K. Paknikar, V. Dev, P. S. Beauchamp, в кн. *Кислород- и серусодержащие гетероциклы*, под ред. В. Г. Карцева, Ibs Press, Москва, 2003, т. 1, с. 268.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: zlotin@ioc.ac.ru

Поступило в редакцию 27.09.2004

* Сигналы минорного конформера ($\sim 15\%$).