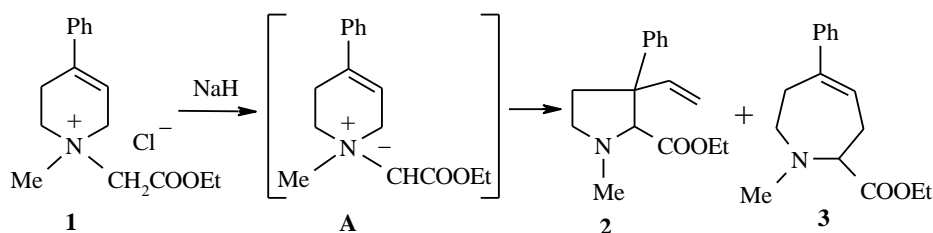


О ПЕРЕГРУППИРОВКАХ N-ИЛИДА, ГЕНЕРИРУЕМОГО ИЗ 1-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-1-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-МЕТИЛ-1,2,3,6- ТЕТРАГИДРОПИРИДИНИЙХЛОРИДА

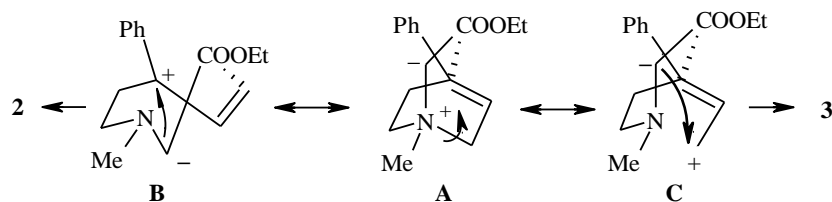
Ключевые слова: ангидрооснования, N-илиды, пирролидины, сигматропные пере- группировки, [1,2]-сдвиг, тетрагидро- NH-азепины, 4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридин.

Под действием сильных оснований N-этоксикарбонилметилиды C-неза- мещенных 1,2,3,6- тетрагидропиридинов дециклизуются в пента-2,4-диен- амины [1] или рециклизуются с сужением цикла и образованием 2,3-ди- замещенных пирролидинов – продуктов [2,3]-сигматропной перегруп- пировки [2–6]. Продолжая наши систематические исследования химии тетрагидропиридинов [7–9], мы изучили вопрос о том, как влияет на соотношение ожидаемых продуктов наличие арильного заместителя при C(4) в ангидроосновании (N-илиде **A**), генерируемом из 1-метил-4-фенил-этоксикарбонилметил-1,2,3,6-тетрагидропиридинийхлорида (**1**), при его на-гревании в присутствии гидрида натрия. Оказалось, что наличие фениль-ного заместителя существенным образом влияет на направление реакции: из реакционной смеси в соотношении 1.5:1 с суммарным выходом 64% были выделены два соединения, причем первое имело строение ожидае-мого 4-фенилпирролидина **2**, а другое, к нашему удивлению, оказалось тетрагидроазепином **3**.



[1,2]-Сдвиг, приводящий к соединению **3**, обусловлен, по-видимому, электронным влиянием стирильного фрагмента, которое стабилизирует аллильный катион **C**. Введение фенильного заместителя, сопряженного с *эндо*-олефиновой связью, явилось, по-видимому, тем электронным фак-тором, который оказал влияние на стабильность промежуточных цвиттер-ионов **B** и **C**.

В случае цвиттер-иона **B** происходит [2,3]-сигматропная перегруп- пировка, а в случае аллильного иона **C** – перегруппировка Стивенса ([1,2]-сдвиг) [6, 10].



Таким образом, выявлено новое направление рециклизации 1,2,3,6-тетрагидропиридинийметилидов. Исходный 4-фенил-1-метил-1,2,3,6-тетра-гидропиридин получали по методике [11].

1-Метил-4-фенил-1-этоксикарбонилметил-1,2,3,6-тетрагидропиридинийхлорид (1). К раствору 2.0 г (12 ммоль) 1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридина в 50 мл абсо-лютного бензола добавляют 1.42 г (12 ммоль) $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ и смесь выдерживают 3 сут при $\sim 20^\circ\text{C}$. Выпавший осадок отделяют, перекристаллизовывают из ацетона и получают 2.1 г (62%) соединения **1**, т. пл. $167\text{--}168^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, т, $J = 7.2$, C- CH_3); 2.88 (2H, м, H-3); 3.30 (3H, с, N- CH_3); 3.90–4.70 (8H, группа сигналов, 4 CH_2); 6.18 (1H, уш. с, H-5); 7.26–7.57 (5H, м, C_6H_5). Найдено, %: N 4.91; Cl 11.63. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2$. Вычислено, %: N 4.74; Cl 11.99.

3-Винил-1-метил-3-фенил-2-этоксикарбонилпирролидин (2) и 1-метил-5-фенил-2-этоксикарбонил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-азепин (3). К суспензии 1 г (3.4 ммоль) четвер- тичной соли **1** в 30 мл абсолютного диоксана в атмосфере N_2 при перемешивании добавляют 0.14 г (3.4 ммоль) NaH в виде 60% суспензии в абсолютном толуоле и полу- ченную смесь кипятят 2 ч. Затем к смеси добавляют 1 мл метанола, растворители отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают водой (50 мл), экстрагируют эфиром. Экстракт сушат MgSO_4 , растворитель упаривают и остаток хроматографируют на колонке с SiO_2 в системе гексан–этилацетат с градиентом от 1:0 до 1:10. Выделяют сначала 0.22 г (25%) тетра-гидроазепина **3**, а затем 0.34 г (39%) пирролидина **2**, оба в виде густого масла.

Соединение 3. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц) : 1.24 (3H, т, $J = 7.2$, OC_2H_5); 2.40 (2H, т, CH_2 -6); 2.44 (3H, с, N-CH_3); 2.58–3.00 (4H, м, CH_2 -3,7); 3.39 (1H, уш. с, Н-2); 4.16 (2H, к, $J = 7.2$, OC_2H_5); 5.96 (1H, уш. с, Н-4); 7.20–7.35 (5H, м, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (50 МГц, ДМСО), δ , м. д.: 13.8 (C-CH_3); 22.5 (CH_2 -6); 35.6 (CH_2 -3); 40.0 (N-CH_3); 48.7 (CH_2 -7); 57.8 (CH-7); 60.7 (O-CH_2); 119.1 (CH-4); 124.8, 128.0 и 128.4 (C_6H_5); 134.8 (5- $\text{C}_{\text{четв}}$); 138.0 ($\text{C}_{\text{аром. четв}}$); 169.4 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 259 [$\text{M}]^+$ (5), 244 (8), 230 (3), 186 (2), 172 (100), 157 (3), 141 (6), 128 (10), 115 (10), 91 (9), 77 (5), 42 (27). Найдено, %: С 74.25; Н 8.39; N 5.08. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 74.13; Н 8.11; N 5.41.

Соединение 2. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц) : 1.24 (3H, т, $J = 7.3$, OC_2H_5); 2.36 (3H, с, N-CH_3); 2.25–2.61 (3H, м, CH_2 -4,5); 3.14 (1H, д, д, $J = 8.0$ и $J = 2.1$, Н-5); 3.64 (1H, с, Н-2); 4.13 (2H, к, $J = 7.3$, OC_2H_5); 4.70 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{CH=CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}$); 5.01 (1H, д, $J = 10.7$, $\text{CH=CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}$); 6.03 (1H, д, д, $J = 17.4$ и $J = 10.7$, $\text{CH=CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}$); 7.22–7.64 (5H, м, C_6H_5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 259 [$\text{M}]^+$ (2), 186 (100), 158 (5), 143 (4), 128 (7), 115 (8), 100 (14), 91 (3), 77 (2), 42 (7). Найдено, %: С 74.09; Н 7.92; N 5.33. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 74.13; Н 8.11; N 5.41.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. J. Neeson, P. J. Stevenson, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3993 (1988).
2. S. Mageswaran, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 656 (1973).
3. D. J. Hyett, J. B. Sweeney, A. Tavassoli, J. F. Hayes, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8283 (1997).
4. J. F. Hayes, A. Tavassoli, J. B. Sweeney, *Synlett.*, 1208 (2000).
5. J. B. Sweeney, A. Tavassoli, N. B. Carter, J. F. Hayes, *Tetrahedron*, **58**, 10113 (2002).
6. Т. И. Темникова, С. Н. Семенова, *Молекулярные перегруппировки в органической химии*, Химия, Ленинград, 1983.
7. А. Т. Солдатенков, А. В. Темесген, И. А. Бекро, *ХГС*, 1155 (2001).
8. А. Т. Солдатенков, К. Б. Полянский, С. А. Солдатова, *ХГС*, 402 (2002).
9. А. Т. Солдатенков, А. В. Темесген, К. Б. Полянский, С. А. Солдатова, Н. М. Колядина, Н. И. Головцов, Н. Д. Сергеева, *ХГС*, 552 (2003).
10. I. Zugravescu, M. Petrovanu, *N-Ylide chemistry*, McGraw-Hill Inter. Book Comp., 1976, p. 396.
11. C. J. Schmidle, R. C. Mansfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 425 (1956).

**С. А. Солдатова, С. В. Акбулатов, Г. С. Гимранова,
Ю. О. Рудаков, К. Б. Полянский, А. Т. Солдатенков**

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail: ssoldatova@sci.pfu.edu.ru
ХГС. – 2005. – № 5. – С. 790

Поступило в редакцию 19.07.2004