

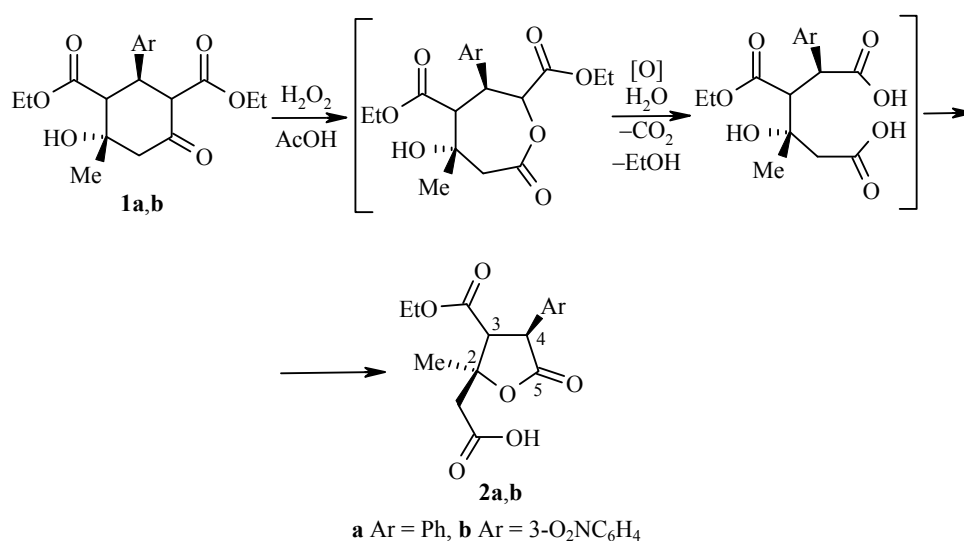
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛ 4-АРИЛ-  
2-КАРБОКСИМЕТИЛ-2-МЕТИЛ-5-ОКСОДИГИДРОФУРАН-  
3-КАРБОКСИЛАТОВ В РЕАКЦИИ БАЙЕРА–ВИЛЛИГЕРА

**Ключевые слова:** гександиовая кислота, лактон, моноэфир трикарбоновой кислоты, оксодигидрофуранкарбоксилат, оксоциклогександикарбоксилат, реакция Байера–Виллигера.

Окисление циклических кетонов под действием надкислот приводит, как правило, к образованию соответствующих лактонов (реакция Байера–Виллигера), однако при наличии β-дикарбонильного фрагмента возможны дальнейшие превращения первоначально образующихся продуктов [1, 2]. Окисление полифункционально замещённых оксоциклогександикарбоксилатов в условиях реакции Байера–Виллигера не исследовано.

Нами изучена реакция перекисного окисления диэтил 2-арил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов **1a,b**. Исходные оксоциклогександикарбоксилаты **1a,b** – продукты конденсации ацетоуксусного эфира с альдегидами – получены в виде индивидуальных диастереомеров с относительной конфигурацией и охарактеризованы ранее [3]. Окисление осуществлялось в уксусной кислоте под действием 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 95 °С в течение 8 ч. В выбранных условиях оксоциклогександикарбоксилаты претерпевали декарбоксилирование и более глубокую деструкцию циклогексанового кольца с сохранением конфигурации оптических центров и с образованием ранее неизвестных этил 4-арил-2-метил-2-карбоксиметил-5-оксодигидрофуран-



3-карбоксилатов **2a,b**, состав и строение которых доказаны с помощью элементного анализа, спектров ИК, ЯМР и РСА.

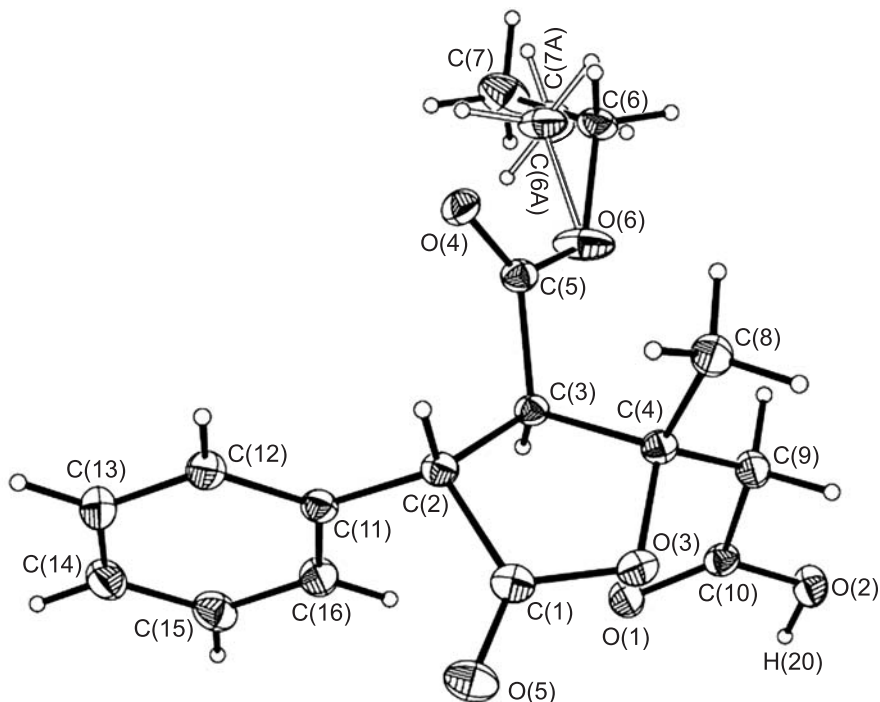
Образование оксидигидрофуранкарбоксилата, вероятно, протекает через окислительное расщепление циклогексанового кольца, характерное для реакций Байера–Виллигера, с последующим окислительным декарбоксилированием и лактонизацией промежуточно образующейся 2-арил-4-гидрокси-4-метил-3-этоксикарбонилгександиовой кислоты.

В ИК спектрах оксидигидрофуранкарбоксилатов **2a,b** имеются полосы валентных колебаний группы ОН ( $3545\text{--}3360\text{ см}^{-1}$ ), полосы поглощения трёх карбонильных групп: лактонной, сложноэфирной и карбоксильной ( $1777\text{--}1775$ ,  $1739\text{--}1728$ ,  $1717\text{--}1714\text{ см}^{-1}$  соответственно).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  протоны Н-3 (4.12–4.26 м. д.) и Н-4 (4.43–4.56 м. д.) взаимодействуют с КССВ  $J = 12.0$  Гц, что свидетельствует о *транс*-расположении арильного и сложноэфирного заместителей. Магнитная эквивалентность протонов  $\text{CH}_2$ -группы (3.05–3.11 м. д., синглет) подтверждает раскрытие циклогексанового кольца.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  отмечены три слабopольных сигнала, соответствующих атомам углерода сложноэфирной (169.0–168.7 м. д.), карбонильной (174.4–173.1 м. д.) и карбоксильной (174.5–173.8 м. д.) групп. Спектр HSQC позволяет выделить 7 сигналов  $sp^3$ -гибридных атомов углерода, в том числе один, относящийся к четвертичному атому С-2 (80.3–80.7 м. д.).

Строение этил 2-карбоксиметил-2-метил-5-оксо-4-фенилдигидрофуран-3-карбоксилата (**2a**), выделенного в виде хорошо образованных кристаллов из раствора этилового спирта, установлено методом РСА (рисунок).



Молекулярное строение соединения **2a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Этильный заместитель разупорядочен по двум положениям с заселённостью 0.74:0.36

Исследуемый кристалл **2a** является рацематом и состоит из энантиомерных пар с относительными конфигурациями трёх асимметрических центров (2*S*), (3*R*) и (4*S*) (атомы углерода C-2, C-3 и C-4 соответственно). По данным РСА, молекула фенилзамещённого оксодигидрофуранкарбоксилата имеет конформацию "полукресло" с *транс*-псевдоэкваториальным расположением фенильного и сложноэфирного, а также сложноэфирного и карбоксиметильного заместителей.

Таким образом, в условиях реакции Байера–Виллигера окисление диэтил 4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-арилциклогексан-1,3-дикарбоксилатов приводит к образованию этил 4-арил-2-метил-2-карбоксиметил-5-оксодигидрофуран-3-карбоксилатов.

ИК спектры зарегистрированы на приборе ФСМ-1201 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Varian 400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на системе CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II. Температуры плавления определены капиллярным методом. Контроль протекания реакций проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент гексан- $\text{EtOAc}-\text{CHCl}_3$ , 2:2:1.

Исходные соединения **1a,b** синтезированы по методике [3].

**Этил 2-карбоксиметил-2-метил-5-оксо-4-фенилдигидрофуран-3-карбоксилат (2a)**. К раствору 1.496 г (4.3 ммоль) оксоциклогександикарбоксилата **1a** в 5 мл  $\text{AcOH}$  при перемешивании добавляют по каплям 11 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Продолжая перемешивать, нагревают в течение 8 ч при температуре 95 °С. Реакционную смесь нейтрализуют насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , продукт экстрагируют  $\text{CHCl}_3$ , экстракт высушивают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Выход 0.487 г (37%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 135–137 °С ( $\text{EtOH}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3524–3422 (O–H), 1775 (C=O), 1739 (C=O), 1717 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.26 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.46 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.05 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 4.12 (1H, д,  $J = 12.0$ , 3-CH); 4.13–4.22 (2H, м,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.43 (1H, д,  $J = 12.0$ , 4-CH); 7.27–7.34 (5H, м, H Ph); 11.13 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 23.1 (2- $\text{CH}_3$ ); 42.7 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 48.6 (C-3); 55.7 (C-4); 61.9 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 80.3 (C-2); 128.0, 128.9, 129.0, 135.4 (C Ph); 169.0 ( $\text{COOEt}$ ); 174.4 (C-5); 174.5 ( $\text{COOH}$ ). Найдено, %: C 62.39; H 5.84.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 62.74; H 5.92.

**Этил 2-карбоксиметил-2-метил-4-(3-нитрофенил)-5-оксодигидрофуран-3-карбоксилат (2b)**. Получают аналогично соединению **2a** из 1.690 г (4.3 ммоль) оксоциклогександикарбоксилата **1b** и 10 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Время реакции составляет 9 ч при температуре 95 °С. Выход 0.483 г (32%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 127–129 °С ( $\text{EtOH}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3545–3360 (O–H), 1777 (C=O), 1728 (C=O), 1714 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.29 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.49 (3H, с, 2- $\text{CH}_3$ ); 3.11 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 4.20–4.28 (2H, м,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.26 (1H, д,  $J = 12.0$ , 3-CH); 4.56 (1H, д,  $J = 12.0$ , 4-CH); 7.52–8.26 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 23.4 (2- $\text{CH}_3$ ); 42.1 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 48.3 (C-3); 55.0 (C-4); 62.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 80.7 (C-2); 123.1, 124.1, 129.9, 135.4, 137.6, 148.6 (C Ar); 168.7 ( $\text{COOEt}$ ); 173.1 (C-5); 173.8 ( $\text{COOH}$ ). Найдено, %: C 54.45; H 4.62; N 3.90.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_8$ . Вычислено, %: C 54.70; H 4.88; N 3.99.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 2a** проводили на дифрактометре SMART 1000 CCD,  $\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование. Кристаллическая система – триклинная, пространственная группа  $P1$ . Параметры элементарной ячейки:  $a$  7.4074(6),  $b$  10.0890(8),  $c$  11.4241(9) Å,  $\alpha$  112.0150(10),  $\beta$  91.2400(10),  $\gamma$  102.3360(10)°. Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 868951).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Peris, S. J. Miller, *Org. Lett.*, **10**, 3049 (2008).
2. *Реакции и методы исследования органических соединений*, под ред. Б. А. Казанского, И. Л. Кнунянца, М. М. Шемякина, Н. Н. Мельникова, Госхимиздат, Москва, 1961, с. 374.
3. I. L. Finar, *J. Chem. Soc.*, **2**, 674 (1961).

**Е. А. Зинина\***, **Н. В. Поплевина**, **В. В. Сорокин**

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского,  
ул. Астраханская, 83, Саратов 410012, Россия  
e-mail: [evgeniyaaz@rambler.ru](mailto:evgeniyaaz@rambler.ru)

Поступило 9.08.2012

---