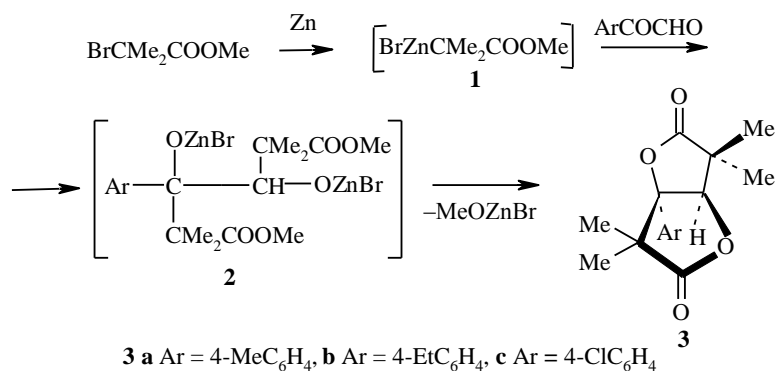


СИНТЕЗ 1-АРИЛ-4,4,8,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,6-ДИОКСАБИЦИКЛО[3.3.0]ОКТА-3,7-ДИОНОВ

Ключевые слова: арилглиоксаль, 1-арил-4,4,8,8-тетраметил-2,6-диокса-бицикло[3.3.0]окта-3,7-дион, метиловый эфир 2-бром-2-метилпропановой кислоты, цинк, реакция Реформатского.

Сведения об использовании в реакции Реформатского арилглиоксалий в литературе отсутствуют [1–3]. По-видимому, это связано с тем, что в присутствии арилглиоксалий в реакционной среде (например, эфир–бензол), первая стадия реакции Реформатского – взаимодействие эфира 2-бромзамещенной алкановой кислоты с цинком не идет. Мы обнаружили, что в среде эфир–ГМФА реакция метилового эфира 2-бром-2-метилпропановой кислоты с цинком и арилглиоксалиями протекает энергично, приводя с высокими выходами к 1-арил-4,4,8,8-тетраметил-2,6-диоксабицикло-[3.3.0]окта-3,7-дионов по схеме:



Промежуточно образующийся реактив Реформатского (1) реагирует по обеим карбонильным группам арилглиоксалий, давая бромцинкалкоголят (2), который самопроизвольно циклизуется в целевой бицикл (3а–с).

Квантово-химический расчет геометрии молекулы 3 (Ar = Ph) методом МПДП [4] показал, что наиболее стабильной является структура типа "кресло", в виде которой, вероятно, и образуются синтезированные соединения.

1-(4-Толлил)-4,4,8,8-тетраметил-2,6-диоксабицикло[3.3.0]окта-3,7-дион (3а). Выход 85%. Т. пл. 170–171 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1615, 1790. Спектр ЯМР ¹H (60 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.83 (3H, с, CH₃), 0.87 (3H, с, CH₃), 1.20 (3H, с, CH₃), 1.28 (3H, с, CH₃), 2.30 (3H, с, CH₃C₆H₄), 5.03 (1H, с, –CH–O–), 7.17 (4H, с, C₆H₄). Найдено, %: С 70.51; Н 6.85. С₁₇H₂₀O₄. Вычислено, %: С 70.82; Н 6.98.

1-(4-Этилфенил)-4,4,8,8-тетраметил-2,6-диоксабицикло[3.3.0]окта-3,7-дион (3б). Выход 77%. Т. пл. 120–121 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1610, 1790. Спектр ЯМР ¹H (60 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.85 (3H, с, CH₃), 0.89 (3H, с, CH₃), 1.17 (3H, т, CH₂CH₃), 1.20 (3H, с, CH₃), 1.30 (3H, с, CH₃), 2.60 (2H, к, CH₂CH₃), 5.00 (1H, с, –CH–O–), 7.17 (4H, с, C₆H₄). Найдено, %: С 71.39; Н 7.20. С₁₈H₂₂O₄. Вычислено, %: С 71.51; Н 7.33.

1-(4-Хлорфенил)-4,4,8,8-тетраметил-2,6-диоксабицикло[3.3.0]окта-3,7-дион (3с). Выход 68%. Т. пл. 221–222 °С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см⁻¹: 1600, 1790. Спектр ЯМР ¹H (60 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.87 (3H, с, CH₃), 0.90 (3H, с, CH₃), 1.22 (3H, с, CH₃), 1.33 (3H, с, CH₃), 5.03 (1H, с, –CH–O–), 7.33 (4H, с, C₆H₄). Найдено, %: С 62.12; Н 5.43. С₁₆H₁₇ClO₄. Вычислено, %: С 62.25; Н 5.54.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. С. Вульфсон, Л. Х. Виноград, *Реакция Реформатского*, Химия, Москва, 1967, 554 с.
2. M. Gaudemar, *Organometall. Chem. Rev.*, **A8**, 183 (1972).
3. A. Furstner, *Synthesis*, 571 (1989).
4. А. А. Близнюк, А. А. Войтюк, *ЖСХ*, **27**, № 4, 190 (1986).

**В. В. Щепин, Д. В. Фотин, А. Н. Недугов,
В. В. Фотин, М. И. Вахрин**

Пермский государственный университет,
Пермь 614000, Россия
e-mail: info@psu.ru, shchepin@imail.ru

Поступило в редакцию 15.02.2001

