Взаимодействие α-терпинена с метилметакрилатом

Пономарёва М.А.,[а] Анисимова Н.А.,[а] Кужаева А.А.,[б] Згонник П.В.[б]

[а] *Санкт-Петербургский государственный технический университет растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4*
[б] *Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет), 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, тел.8(812)3288456, e-mail:kaarlo@mail.ru*

Нами впервые изучено взаимодействие α-терпинена с метилметакрилатом с образованием соответствующего бицикло-[2.2.2]-октена в виде смеси стереоизомеров. Показано, что образующийся бицикло-[2.2.2]-октен частично подвергается внутри- и межмолекулярной трансформации в ходе реакции или при хроматографировании на силикагеле с образованием олигомера, содержащий в своём составе в качестве мономера функционализированный бициклооктен. Олигомер, согласно гель-хроматографии, имеет молекулярную массу ~ 500. Строение полученных продуктов установлено с использованием ИК, ЯМР^{1}Н спектроскопии в сопоставлении со структурно однотипными соединениями, описанными в литературе.

Введение

Известно, что производные бицикло[2.2.2]окт-5-ена[1,2], полученные диеновой конденсацией *α*-терпинена с различными диенофилами находят широкое практическое применение. Так, на основе указанных производных бициклооктена получают полимеры, обладающие перспективными свойствами (устойчивы к УФ и микроволновому излучению) [1,2] и биологически активные вещества[3,4]. Сами бициклооктены используются в качестве ароматизаторов[5] и хладоагентов[6] в пищевой, табачной и парфюмерной промышленности.

Результаты и обсуждение

Нами впервые исследовано взаимодействие α-терпинена с метилметакрилатом. Реакцию осуществляли при кипячении в бензоле в течение 20 ч. Процесс завершался образованием сложной смеси продуктов реакции, из которой методом колоночной хроматографии выделены диастереомерные метил 3,4-диметил-1-изопропил-бицикло[2.2.2]октен-5-ил-3-карбоксилаты **1a,b**, олигомер **2** (схема 1).

Олигомер **2**, согласно гель-хроматографии, имеет молекулярную массу ~ 500; роль мономера в котором выполняет образующийся в результате реакции *экзо*-бициклооктен **1b**. Строение полученных продуктов **1a,b**, **2** установлено с использованием ИК, ЯМР^{1}Н спектроскопии в сопоставлении со структурно однотипными соединениями, описанными в литературе [7-9].

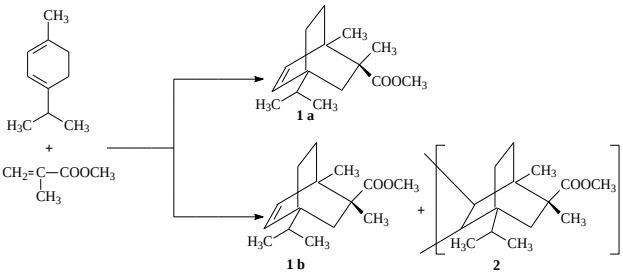

Схема 1. Взаимодействие α-терпинена с метилметакрилатом

Спектр ЯМР^{1}Н бициклооктенов (**1a,b**) содержат все структурные фрагменты молекул протоны метильных групп у $C^{(3)}$, $C^{(4)}$, метиновый и метильный протоны изопропильного заместителя у $C^{(1)}$, протоны сложноэфирной группы у $C^{(3)}$, протоны циклической C=C связи (C^5, C^6) и мостиковые протоны (C^7, C^8).

<u>Соединения **1a,б.**</u> R_f 0.34, 0.42. ИК спектр ($CHC1_3$), ν см$^{-1}$: 1150, 1198 (CH iPr), 1720 (C=O), 2850-3010 (CH_3). Спектр ЯМР^{1}Н ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 0.88д и 0.87д (6H, 2CH_3, iPr), 1.20м и 1.31м (4H, 2H^7, 2H^8), 1.87м (2H, C^2H_2), 1.31с (3H, C^4-CH_3), 1.48м (3H, CH_3) 1.67 м (1H, CH, iPr), 3.59с и 3.63с (3H, $COOCH_3$), 5.49 и 5.60 (2H, H^5, H^6).

<u>Соединение **2.**</u> R_f 0.42. ИК спектр ($CHC1_3$), ν см$^{-1}$: 1155, 1195 (CH iPr), 1730 (C=O), 2850-3020 (CH_3). Спектр ЯМР^{1}Н ($CDCl_3$), *δ*, м.д.: 0.84 и 1.02 (6H, 2CH_3, iPr), 1.13м и 1.25м (4H, 2H^7, 2H^8), 1.61м (2H, C^2H_2), 1.81с (3H, $C^4\underline{CH_3}$), 1.87д и 1.95д (2H, C^5H, C^6H), 2.17с (3H, $C^3\underline{CH_3}$), 1.90м (1H, CH iPr), 3.59 (3H, $COOCH_3$).

Экспериментальная часть

В работе использованы коммерческие реактивы: α-терпинен (ЗАО «Вектон»), метилметакрилат (ЗАО «Вектон»).

α-Терпинен – бесцветная жидкость с лимонным запахом. $T_{кип.}$=64,5-66°C/13 мм, 173-175°C/760 мм, d_{20} 0,834, n_D^{20} 1,4784.

Метилметакрилат – бесцветная маслянистая жидкость с резким, неприятным запахом. $T_{кип.}$=100,3°C, 63°C /13 мм, , d_{20} 0,943, n_D^{20} 1,4146.

Растворители: абс. бензол. Для колоночной хроматографии использовали следующие растворители: гексан, CCl_4, бензол, хлороформ, эфир, ацетон. Все растворители марки ЧДА, ЗАО «Вектон».

Для колоночной хроматографии использовали колонку d = 0,7 см. Упаривание растворителей производили на роторном испарителе марки Heidolph Laborota 4000.

Спектры ЯМР^{1}H регистрировали на приборе Bruker WN – 400 (400.1 МГц) при работе в режиме внутренней стабилизации по линиии резонанса ^{2}H, растворитель $CDCl_3$. Спектральные данные полученных соединений представлены в обсуждении результатов.

Для контроля за ходом реакции и чистоты продукта использовали метод тонкослойной хроматографии (ТСХ). В качестве носителей использовали Al_2O_3 и силикагель («Chemapol L 40/100μ»). В качестве пластинок – Silufol UV-254 (Чехославакия).

Библиографический список

1 Патент. US 2005/0032887 / Nakamura J., Numasawa S., Kenmochi H., Hori Y. A1.Feb. 10, 2005.

2 Werner S., Curran D.P. // *Organic Letters*. 2003. V. 5. № 18. P. 3293.

3 GitselerV.A., Steckhah E., Wiest O. // *Journal of Organic Chemistry.* 1991. V.56. № 4. P.1405.

4 Whitney J.G., Gregory W.A., Rauer J.C., Roland J.R., Snyder J.A., Benson R.E., Hermann F.C. // *Journal of Medicinal Chemistry*. 1970. V. 13. P. 254.

5 Alonso D., Font J., Ortuiio R.O. // *Journal of Organic Chemistry.* 1991. V. 56. P. 5567.

6 Патент. WO 2007/022651 / Galopin C., Furrer S.M., Slak J.P., Krawec P.V., Bell K.A. A1. March 2007 (01.03.2007).

7 Патент US 2005/0059830 / Sawaki T., Kenmochi H., Hori Y. A1. Mar. 17, 2005.

8 Ribeiro S.M., Serra A.C., Gonsalves A.M. // *Tetrahedron.* 2007. V. 63. P. 7885.

9 Sunkawa T., Kuroda C. // *Molecules*. 2005. V. 10. P. 244.