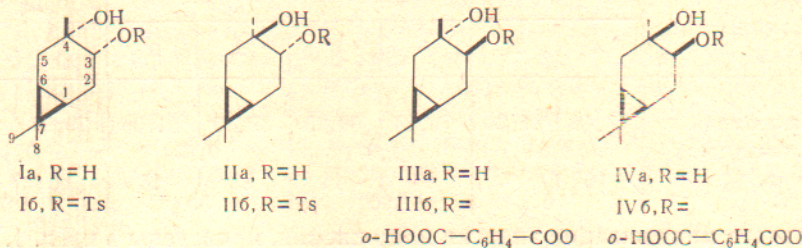


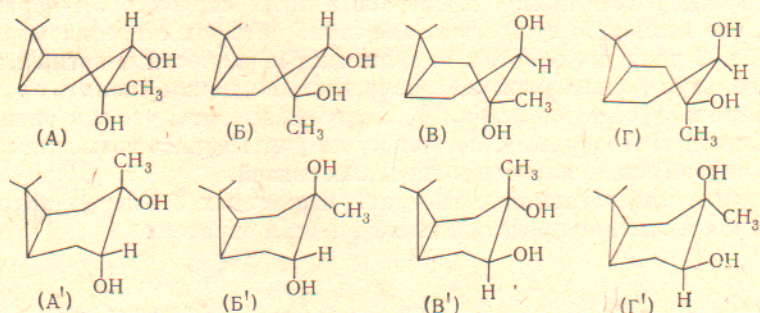
Академик Б. А. АРБУЗОВ, В. А. НАУМОВ, З. Г. ИСАЕВА, Р. Р. ДЬЯКОНОВА

О КОНФОРМАЦИЯХ 3,4-КАРАНДИОЛОВ

Одним из интересных вопросов химии соединений каранового ряда является стереоизомерия 3,4-карандиолов. Известны четыре их изомера, характеризующиеся т. пл.  $70^\circ$  (Ia) <sup>(1)</sup>,  $90^\circ$  (IIa),  $30^\circ$  (IIIa) и  $137^\circ$  (IVa) <sup>(4)</sup>. На основании способов их получения, химических свойств и данных изучения методом и.-к. спектроскопии диолы (IIa) и (IIIa) отнесены к транс-, а диолы (Ia) и (IVa) — к цис-ряду (по относительному расположению HO-группы) <sup>(3, 4)</sup>. В работах <sup>(3, 4)</sup> 3,4-карандиолы Ia — IVa клас-



сифицированы по пространственной ориентации HO-группы как *3e,4a-*, *3e,4e-*, *3a,4a-* и *3a,4e-* изомеры соответственно. Однако полных пространственных структур диолов ни в одной работе не приводится. Это связано с отсутствием сведений о форме 6-членного цикла карановой системы. Поскольку непосредственное структурное исследование 3,4-карандиолов затруднительно, нами сделана попытка определить их геометрию путем расчета, используя механическую модель Китайгородского <sup>(6)</sup>. Эта модель неоднократно применялась для предсказания строения молекул различных соединений <sup>(6, 7)</sup>, и применение этого метода, как нам представляется, вполне оправдано в данном конкретном случае. Задача заключается в определении формы 6-членного цикла, а также всех валентных углов стереоизомеров. По аналогии с циклогексеном, норкараном и дихлорноркараном <sup>(8)</sup> можно предположить, что 6-членный цикл в диолах будет иметь форму полукресла, хотя нельзя исключить из рассмотрения и различные формы ванны (син и анти). В дальнейшем расчетным путем будет показано, что форма полукресла для диолов более предпочтительна по сравнению с ванной или плоской. Тогда для диолов I — IVa возможны структуры:



Для структур А — Г и А' — Г' были рассчитаны оптимальные конформации, причем в расчетах учитывались все взаимодействия 1—3, 1—4 и ближайшие 1—5 типа С...С, С...О, С...Н, О...О и О...Н. Параметры составляющих функций энергии напряжения заимствованы из работ <sup>(6, 7)</sup>. Длины связей принимались равными: С—С 1,53, С—О 1,42 и С—Н 1,10 Å. Оптимальные угловые параметры для А — Г и А' — Г', полученные

Таблица 1

	А	Б	В	Г	А'	Б'	В'	Г'
$\angle C_6C_1C_2$ , град.	117,3	117,4	117,1	117,2	117,1	117,1	117,0	117,1
$\beta$ , град.	116,4	116,6	118,6	118,4	119,4	118,6	119,7	118,1
$\angle C_2C_3C_4$ , град.	111,5	111,0	111,7	112,0	112,6	111,7	112,2	112,2
$\angle C_8C_7C_9$ , град.	114,2	114,2	113,9	113,9	113,8	113,9	113,7	114,0
$\eta$ , град.	109,4	109,5	109,4	109,3	109,3	109,1	109,4	109,3
$U_{\text{напр}}$ , ккал/моль	79,44	79,13	80,20	79,97	81,38	80,20	81,09	80,41

Примечание.  $\beta$  — угол между плоскостью циклопропанового кольца и планарной группировкой атомов  $C_6C_8C_1C_2$ ,  $\angle C_2C_3C_4 = \angle C_3C_4C_5$ ,  $\eta$  — внешние углы типа  $C_2C_3X = C_4C_5X = C_6C_7X = C_8C_9X$ , где  $X = H, CH_3, OH$ .

Таблица 2

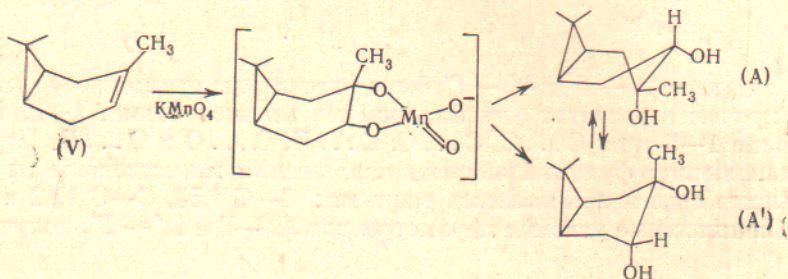
	Ia		IIa		IIIa		IVa	
	А	А'	Б	Б'	В	В'	Г	Г'
$U_{\text{напр}}$ , ккал/моль	79,44	81,38	79,13	80,20	80,20	81,09	79,97	80,41
$\Delta U_{\text{напр}}$ , ккал/моль	1,94		1,07		0,89		0,44	
Конформер, %	96	4	86	14	82	18	68	32
Т. пл., °С	70		90		30		137	

в результате минимизации энергии напряжения, приведены в табл. 1. Углы  $C_6C_1C_2$  во всех структурах колеблются около  $117^\circ$ . Аналогичные углы в норкаране и дихлорноркаране (<sup>8</sup>), 3,4-эпоксикаранах (<sup>9</sup>) и 3-каране (<sup>10</sup>) составляют  $118-120^\circ$ . Углы  $C_2C_3C_4$  в 3,4-карандиолах близки к соответствующим углам в норкаране и дихлорпроизводном. Сравнимы двугранные углы  $\beta$ ,  $\eta$  и углы  $C_8C_7C_9$ . Отсюда можно сделать вывод, что полученные угловые параметры являются вполне приемлемыми.

Структуры А — Г и А' — Г' представляют 4 пары конформеров А — А', Б — Б', В — В', Г — Г', для которых высота потенциального барьера будет определяться энергией напряжения переходного состояния со структурой 6-членного цикла в форме ванны или плоской. Последняя по вполне понятным причинам будет энергетически менее вероятной по сравнению с первой. Нами был проведен расчет равновесной конформации диола с формой ванны для 6-членного цикла, причем из возможных 8 структур была выбрана структура с минимальной энергией напряжения. Расчет показал, что энергия напряжения составляет около 84 ккал/моль. Для других структур с формой ванны энергия напряжения не будет превышать эту величину более чем на 1—2 ккал/моль. Тогда потенциальный барьер в указанных конформационных переходах будет составлять 4—5 ккал. Из приведенного выше рассмотрения пространственных структур 3,4-карандиолов следует, что возможно существование лишь четырех стереоизомеров.

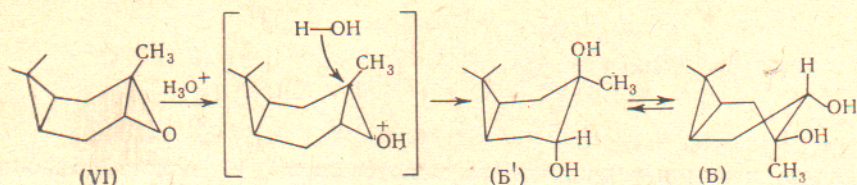
В табл. 2 даны их энергии напряжения и разности энергий напряжения. Используя больцмановское распределение, можно оценить процентное содержание конформеров (табл. 2). Следует заметить, что эти оценки имеют приближенный характер, поскольку не учитывалась возможность образования внутримолекулярных водородных связей.

В связи с предлагаемой геометрией изомерных 3,4-карандиолов пути образования их можно представить следующим образом:

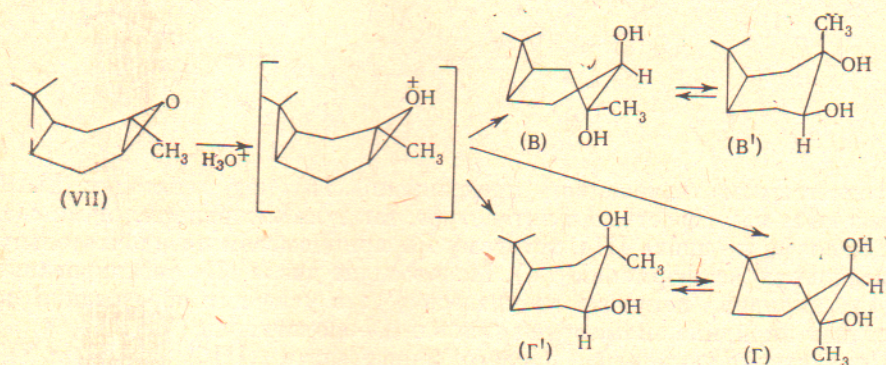


В реакции цис-гидроксилирования (действие  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ ) 3-карен (V) атакуется с менее экранированной стороны; диол Ia представляет собой равновесную смесь конформеров А и А' состава 96 : 4.

Диол IIa образуется при гидратации  $\alpha$ -3,4-эпоксикарана (VI), протекающей с инверсией у  $\text{C}_4$ -атома



Из приведенной схемы видно, что отмеченное в работе (3) необычное транс-диэкваториальное раскрытие окисного цикла  $\alpha$ -3,4-эпоксикарана в данной реакции имеет кажущийся характер. Атака  $\text{C}_4$ -атома оксониевого цикла из аксиальной области приводит к диаксиальному конформеру B'; последний дает равновесную смесь, в которой преобладает более устойчивый диэкваториальный изомер B. И, наконец, в результате аналогичной реакции  $\beta$ -3,4-эпоксикаран (VII) превращается в смесь диолов IIIa и IVa:



Предпочтительная диаксиальная конформация В диола IIIa составляет 82% смеси. Близкие значения энергии напряжения конформеров Г и Г' диола IVa (табл. 2) не дают возможности объяснить «аномальное» цис-раскрытие окисного кольца  $\beta$ -3,4-эпоксикарана в реакции гидратации (3).

В согласии с приведенными здесь конформационными отнесениями 3,4-карандиолов находят данные, полученные нами при изучении реакции гидрогенолиза монотозилатов Ib и IIb. При действии  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране (ТГФ) монотозилат цис-3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ -карандиола (Ib, т. пл. 71°).

Найдено %: С 62,59; Н 7,81  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено %: С 62,91; Н 7,80

дает с 72% выходом 3-(1-оксиэтил)-6,6-диметилбицикло-[3.1.0]-гексан (VIII) (11): *n*-нитробензоат (*n*-НБ), т. пл. 110—111°,  $[\alpha]_D^{20} = +8,4^\circ$  ( $C = 9,41$ , бензол)

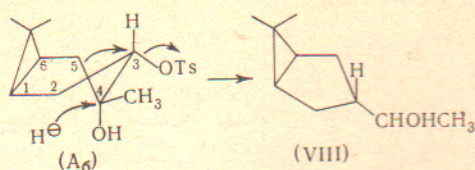
Найдено %: С 67,84; Н 7,40  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Вычислено %: С 67,31; Н 6,98

3,5-Динитробензоат (3,5-ДНБ), т. пл. 109—111°;

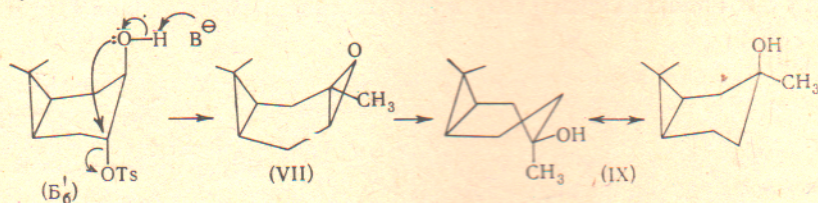
Найдено %: С 58,73; Н 5,90  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ . Вычислено %: С 58,64; Н 5,79

Монотозилат IIb в тех же условиях превращается в смесь  $\beta$ -каранола-4 (IX) (*n*-НБ, т. пл. 144—145°; 3,5-ДНБ, т. пл. 106—108°) (12) и VIII в соотношении 4 : 3 (общий выход спиртов 73%). Таким образом, в обоих случаях наблюдается сужение 6-членного цикла карановой системы в 5-членный. Образование только VIII из Ib свидетельствует о том, что он реаги-

рует в конформации  $A_6$ , так как в этом случае выполняется стереоэлектронное требование к перегруппировке с сужением 6-членного цикла — антикопланарное расположение четырех участвующих в реакции центров (связей  $C_3-O$  и  $C_4-C_5$ ) (<sup>13</sup>).



Протекание реакции гидрогенолиза монотозилата IIб можно объяснить, если принять, что он реагирует и в диэкваториальной ( $B_6$ ) и в диаксиальной ( $B_6'$ ) конформациях. Действие  $LiAlH_4$  как основания на конформер ( $B_6'$ ) приводит к  $\beta$ -3,4-эпоксикарану (VII), поскольку при диаксиальной ориентации связей  $C_{(3)}-O$  и  $C_{(4)}-O$  легко достигается предпочтительная геометрия переходного состояния реакции  $E2$ , т. е. антикопланарное расположение этих связей. Следовательно, IX — продукт гидрогенолиза эпоксида VII, а VIII — монотозилата IIб в его диэкваториальной форме  $B_6$  (<sup>14</sup>).



С предлагаемым толкованием превращений IIб под действием  $LiAlH_4$  согласуются как известные в литературе, так и наблюдавшиеся нами свойства моноэфиров диола IIIа, которому мы приписываем предпочтительную диаксиальную конформацию (В). Монотозилат диола IIIа тозилацией в среде пиридина получить не удалось (<sup>3</sup>): в условиях образования под действием пиридина он превращается в  $\alpha$ -3,4-эпоксикаран (VI).

Продукты гидрогенолиза кислого монофталата (IIIб)  $LiAlH_4$  в ТГФ содержат 45%  $\alpha$ -каранола-4 (<sup>15</sup>) (т. пл. 32°; *n*-НБ, т. пл. 110°; 3,5-ДНБ, т. пл. 126—127°), 25% IIIа, 10% VI, углеводороды. Это свидетельствует о том, что IIIб под действием  $LiAlH_4$  претерпевает преимущественно реакцию  $E2$  и в меньшей степени восстановление эфирной группировки.

Кислый монофталат IVб  $LiAlH_4$  восстанавливается в диол IVа.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова  
Академии наук СССР  
Казань

Поступило  
15 IX 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. L. Simonsen, J. Chem. Soc., 117, 570 (1920). <sup>2</sup> Б. А. Арбузов, Исследования в области изомерных превращений бициклических терпеновых углеводородов и их окисей, Казань, 1936, стр. 213. <sup>3</sup> Z. Chabudzinski, H. Kuczynski, Roczn. Chem., 36, 1173 (1962). <sup>4</sup> H. Schmidt, P. Richter, M. Muhlstädt, Ber., 96, 2636 (1963). <sup>5</sup> A. I. Kitaigorodsky, Tetrahedron, 9, 483 (1960). <sup>6</sup> В. Г. Дашевский, Кандидатская диссертация, М., 1968. <sup>7</sup> В. Г. Дашевский, В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, ЖСХ, 11, 746 (1970). <sup>8</sup> В. А. Наумов, В. М. Безубов, ДАН, 193, 113 (1970). <sup>9</sup> Б. А. Арбузов, В. А. Наумов, Л. Ф. Шатруков, ДАН, 163, 355 (1965). <sup>10</sup> В. А. Наумов, В. М. Безубов, ДАН, 171, 634 (1966). <sup>11</sup> H. Kuczynski, M. Walkowicz et al., Roczn. Chem., 38, 1625 (1964). <sup>12</sup> H. Kuczynski, Z. Chabudzinski, Roczn. Chem., 34, 177 (1960). <sup>13</sup> Э. Илиел, Н. Аллинжер и др., Конформационный анализ, М., 1969, стр. 131. <sup>14</sup> R. V. Vates, G. Büchi et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 2327 (1960). <sup>15</sup> Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, ДАН, 121, 105 (1958).