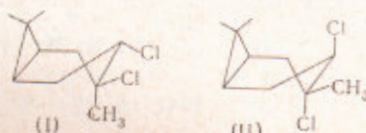


Академик Б. А. АРБУЗОВ, З. Г. ИСАЕВА, Г. Ш. БИКБУЛАТОВА

О СТРОЕНИИ АДДУКТОВ ИЗ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ
3-КАРЕНА

Хлорирование 3-карена в присутствии NaHCO_3 приводит к образованию наряду с аллильным хлоридом — хлор-3-кареном-4 (7) двух изомерных 3,4-дихлоркаренов: кристаллического — левовращающего и жидкого — правовращающего (1). Методом дипольных моментов и эффекта Керра было показано, что (—)-дихлорид имеет транс-кареновую структуру и конформацию полукресла с экваториальной ориентацией C—Cl-связей (I); (+)-дихлориду придается цис-кареновая структура в конформации полукресла с диаксиальными связями C—Cl (II) (2)



Изучение пространственной структуры дихлоркаренов химическими методами затруднено наличием у них одинаковых функциональных групп. Эти трудности в определенной мере уменьшаются в случае смешанных аддуктов, например продуктов галогенирования олефинов в присутствии нуклеофильных реагентов. В целях синтеза смешанного аддукта мы изучили хлорирование 3-карена в присутствии алкоголята натрия. Реакция осуществлялась пропусканием хлора (0,75 мол.) в спиртовой раствор 3-карена и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ при энергичном перемешивании: температура реакционной смеси не превышала 20° . Фракционированием на колонке эффективностью 8 т.т. отделялось $\sim 30\%$ продуктов реакции (рис. 1), остальная часть фракционировалась на колонке эффективностью 30 т.т. (рис. 2). Из продуктов фракций № 1—3 (зона А, рис. 1) повторным фракционированием на колонке в 30 т.т. выделен 3-хлор-карен-4(7) (IX) с т. кип. $39^\circ / 2 \cdot 10^{-2}$ мм, n_D^{20} 1,4982, d_4^{20} 1,009, $[\alpha]_D = -181,5^\circ$; и.к. спектр его идентичен и.к. спектру (IX) из реакции хлорирования в присутствии NaHCO_3 (1). Из фракций № 4—10 (зоны В и С, рис. 1) выделен продукт с т. кип. $90-94^\circ / 8$ мм, n_D^{20} 1,5528, d_4^{20} 1,058.

Найдено %: С 71,53; Н 6,78; Cl 21,92
 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$. Вычислено %: С 72,07; Н 6,65; Cl 21,28

В и.к. спектре хлорида имеются полосы, характерные для ароматических соединений ($825, 1510, 1570, 1620 \text{ см}^{-1}$) и несимметрично дизамещенной двойной связи ($890, 1645, 3080 \text{ см}^{-1}$). Окисление его хромовой кислотой дало терефталевую кислоту (диметилловый эфир, т. пл. $141-142^\circ$); следовательно, хлор находится не у циклического С-атома. На основании этих данных хлориду $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$ можно приписать структуру (XI). В тех же фракциях № 4—10, по-видимому, содержится хлор-3-карен-4 (X), так как при омылении продуктов их ацетоллиза образуется карен-4-ол-3 (3), который был идентифицирован в виде 3,5-динитробензоата с т. пл. $90-91^\circ$. Кроме хлоридов, был выделен продукт с n_D^{20} 1,4900, по составу отвечающий этиловому эфиру ароматического спирта $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$.

Найдено %: С 80,48; Н 10,49
 $C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: С 80,85; Н 10,18

И.к. спектр: 825, 1470, 1520, 1620 cm^{-1} . Фракции № 11—15 (зоны D и E, рис. 1) содержат (+)-3,4-ди-хлоркаран (VI) (n_D^{20} 1,5108, $\alpha_D = +92^\circ$), который был выделен повторным фракционированием и хроматографированием в тонком слое силикагеля; и.к. спектр его (рис. 3) аналогичен и.к. спектру (+)-3,4-дихлоркарана из реакции хлорирования 3-карена в присутствии $NaHCO_3$ (1).

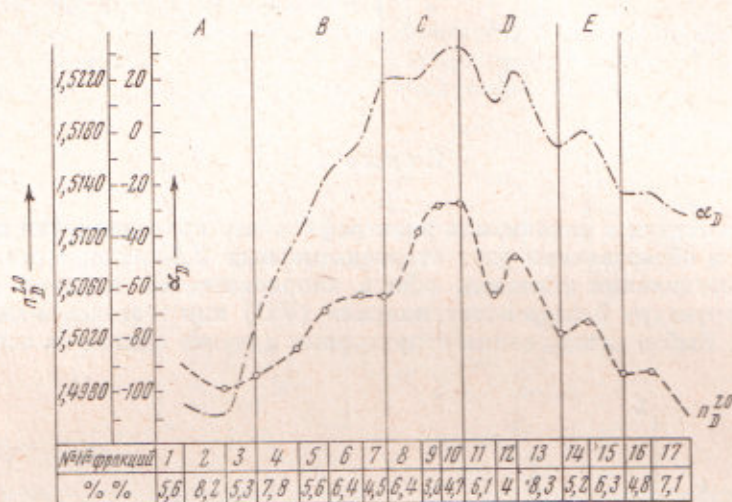


Рис. 1

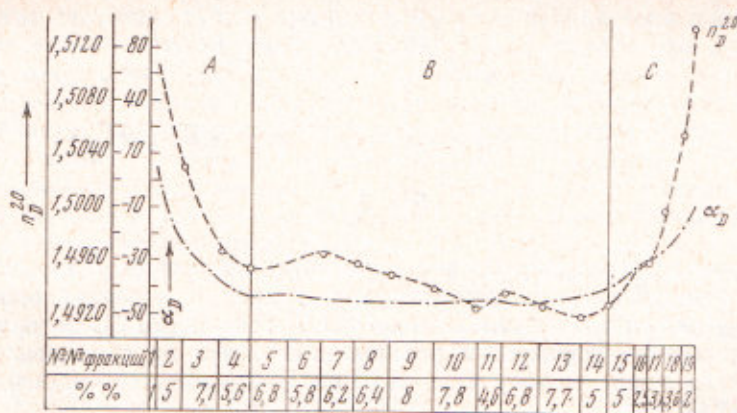


Рис. 2

Продукты фракций № 5—14 (зона B, рис. 2) состоят в основном из аддукта $C_{12}H_{21}OCl$ — продукта присоединения этилового эфира хлорноватистой кислоты к 3-карену и (-)-3,4-дихлоркарана. Аддукт $C_{12}H_{21}OCl$, выделенный хроматографированием на силикагеле, имеет константы: т. кип. 85—88°/3 мм, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 1,020, $[\alpha]_D = -55^\circ$. MR найдено 60,63, $C_{12}H_{21}OCl$, 3-членный цикл, вычислено 60,43.

Найдено %: С 66,15; Н 9,64; Cl 16,36
 $C_{12}H_{21}OCl$. Вычислено %: С 66,48; Н 9,76; Cl 16,38

Таким образом, реакция хлорирования 3-карена в растворе алкоголята натрия протекает, как и в присутствии $NaHCO_3$, в двух направлениях (схема 1): с образованием аддуктов и аллильных хлоридов, которые в условиях реакции претерпевают дальнейшие превращения.

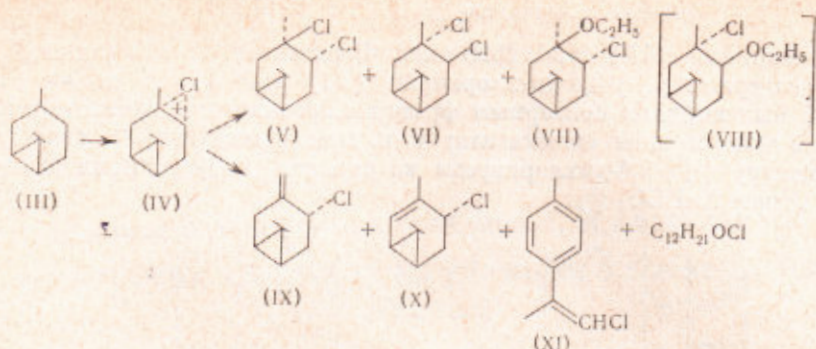


Схема 1

В соответствии с механизмом электрофильного присоединения по двойной связи и образованием двух стереоизомерных 3,4-дихлоркарбанов продукту присоединения этилового эфира хлорноватистой кислоты следует придать структуру 3-хлор-4-этоксикарана (VII) или 3-этокси-4-хлоркарбана (VIII). Выбор между этими структурами аддукта сделан на основании

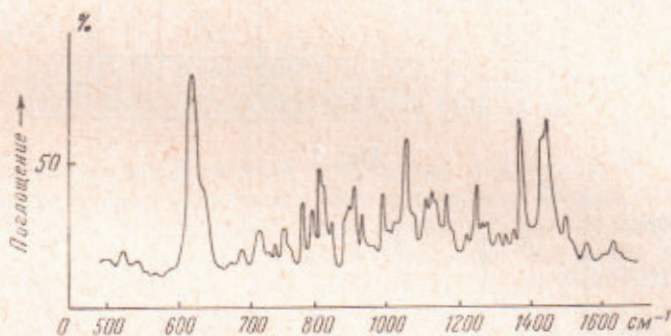
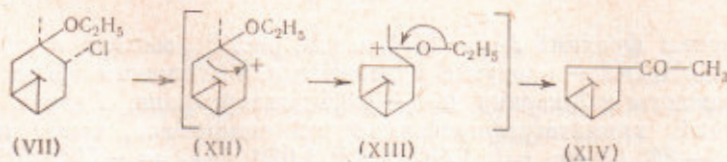


Рис. 3

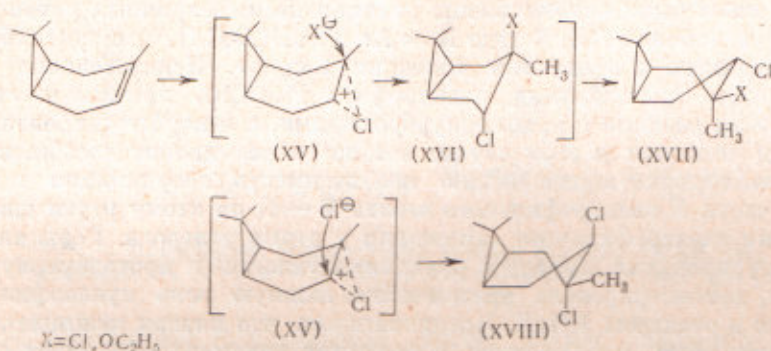
данных изучения его превращений в реакции ацетоллиза. При действии AgOAc в уксусной кислоте этоксикаран дает в качестве основного продукта 6,6-диметил-3-ацетилбицикло-[3,1,0]-гексан (XIV), который был выделен хроматографированием реакционной смеси на силикагеле; и.к. спектр кетона имеет полосу $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1} ; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 135—136° (⁴, ⁵).



Следовательно, в реакции ацетоллиза аддукта имеет место сокращение 6-членного цикла в 5-членный; это свидетельствует о том, что продукт присоединения этилового эфира хлорноватистой кислоты имеет структуру 3-хлор-4-этоксикарана (VII) и экваториальную связь C₃—Cl. Известно, что перегруппировка циклогексановых производных с сокращением цикла происходит в случае, когда отщепляющаяся группа экваториальна, так как только при этом условии участвующие в реакции связи (C₂—Cl и мигри-

рующая связь C_4-C_5) антипараллельны и компланарны (^{5, 7}). Об экваториальном расположении связи C_3-Cl говорит также устойчивость 3-хлор-4-этоксикарана в реакции бимолекулярного отщепления $E_2: HCl$ не отщепляет ни KOH в этаноле, ни трет.- $BuOK$ в трет.- $BuOH$. Что касается пространственного положения связи $C_4-OC_2H_5$ этоксикарана, то на основании принципа образования транс-аддуктов в реакции электрофильного присоединения по двойной связи и по аналогии с образованием в данной реакции диэкваториального (-)3,4-дихлоркарана следует полагать, что она занимает экваториальное положение.

Таким образом, 3-карен в реакции электрофильного присоединения дает транс-диэкваториальные (V, VII) и транс-диаксиальный (VI) аддукты. Образование их можно представить следующей схемой:



3-Карен имеет конформацию ванны (^{3, 8-10}), для предельных соединений каранового ряда принимается конформация полукресла (^{2, 11-13}). Реакции электрофильного присоединения галогенов к олефинам протекают путем образования промежуточного циклического галогеноний-иона и последующего диаксиального раскрытия цикла (¹⁴). Образующийся при этом диаксиальный продукт присоединения не является обязательно устойчивым и в определенных условиях возможно последующее превращение его в более устойчивую термодинамически диэкваториальную форму (¹⁵). В соответствии с этим образование диэкваториальных аддуктов (V и VII) можно объяснить электрофильной атакой двойной связи 3-карена со стороны противоположной гем-диметильной группировке, нуклеофильной атакой промежуточного хлороний-иона (XV) у C_4 -атома с диаксиальным раскрытием его в XVI и переходом последнего в диэкваториальную форму XVII. Диаксиальный (+)-дихлорид (VI) является результатом атаки хлороний-иона нуклеофилом у C_3 -атома и диаксиального раскрытия циклического иона (XV).

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

Поступило
15 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, Б. А. Арбузов, ДАН, 171, 107 (1966).
- ² Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1492.
- ³ K. Gollnick, S. Schroeter et al., Lieb. Ann. Chem., 687, 14 (1965).
- ⁴ З. Г. Исаева, Диссертация, Казань, 1967.
- ⁵ H. Kuczynski, M. Walkowicz et al., Roczn. Chem., 38, 1625 (1964).
- ⁶ D. H. R. Barton, R. Cookson, Quart. Rev., 10, 44 (1956).
- ⁷ D. Y. Curtin, R. J. Harder, J. Am. Chem. Soc., 82, 2357 (1960).
- ⁸ В. А. Наумов, В. М. Беззубов, ДАН, 171, 634 (1966).
- ⁹ S. P. Acharya, Tetrahedron Letters, 34, 4117 (1966).
- ¹⁰ А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, ЖСХ, 9, 1090 (1968).
- ¹¹ W. Cocker, P. V. R. Shannon, P. A. Staniland, J. Chem. Soc. C, 1967, 485.
- ¹² H. C. Brown, A. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 89, 1933 (1967).
- ¹³ Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1969.
- ¹⁴ G. H. Alt, D. H. R. Barton, J. Chem. Soc., 154, 4284.
- ¹⁵ J. Valls, E. Torgmannoff, Bull. Soc. chim. France, 1961, 758.