

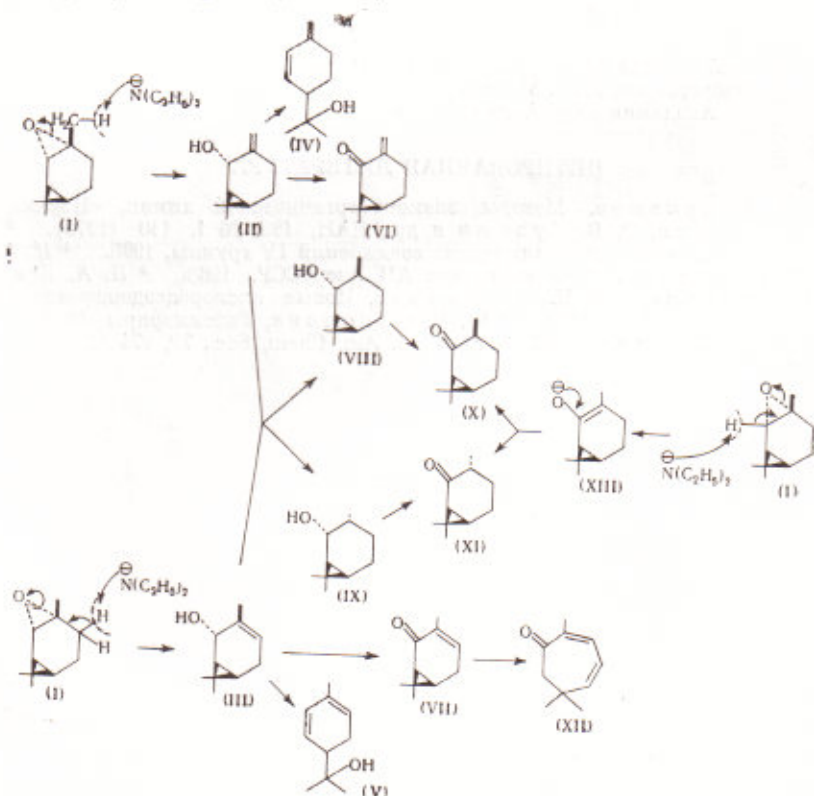
Академик Б. А. АРБУЗОВ, З. Г. ИСАЕВА, А. Р. ВИЛЬЧИНСКАЯ,
М. Г. БЕЛЯЕВА

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ α -4,5-ЭПОКСИКАРАНА ЛИТИЙДИЭТИЛАМИНОМ

4,5-Эпоксикарану (¹), полученному эпексидацией 4-карена по (²) на основании превращения его в α -каранол-4 под действием LiAlH_4 , была приписана транс-структура (I). В работе (³) установлены конфигурация и конформация I по данным изучения его методами я.м.р., дипольных моментов и мольных констант Керра. Совокупность этих данных подтверждает структуру α -4,5-эпоксикарана с транс-положением 3-членных циклов.

Настоящая работа по изучению изомеризации I $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ была предпринята с двойной целью: 1) выяснения преимущественного направления реакции $E2$, по механизму которой может протекать превращение эпексида в α , β -несредежные спирты и кетоны (⁴⁻⁷) под действием основания, и 2) синтеза каренолов (II) и (III) для последующего изучения их перегруппировки типа аллильной с участием 3-членного цикла, которая предполагалась в процессе образования n -ментадиенолов (IV) и (V) в реакции окисления 3- и 4-каренов ацетатом ртути (⁸).

Продукты изомеризации α -4,5-эпоксикарана $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ содержали спирты и кетоны. Спирты оказались неустойчивыми в условиях газожидкостной хроматографии (1, 7-метровая колонка 10% полиэтиленгликоль-адипината на огнеупорном кирпиче, температура 143°). На хроматограмме обнаруживаются пять пиков, отвечающие углеводородам (55% и 23%), кетонам (8%) и спиртам (8 и 6%).



Сравнением с аутентичными образцами спирты идентифицированы как *n*-ментадиен-1(7), 5-ол-8 (IV) и *n*-ментадиен-1, 5-ол-8 (V), которые могли образоваться из соответствующих каренолов (II) и (III) в результате перегруппировки типа аллильной с участием 3-членного цикла. Такая изомеризация имеет место и при кипячении реакционной смеси с водой (аналогично изомеризации 2-карен-транс-4-ола) ⁽⁹⁾, что приводит к увеличению относительного содержания IV (41%) и V (23%) и уменьшению углеводородных пиков (10 и 15%) на хроматограмме. Выделить каренолы в индивидуальном состоянии ни превращением в кристаллические эфиры (3, 5-динитробензоаты, *n*-нитробензоаты), ни хроматографированием на окиси алюминия не представилось возможным. При обработке реакционной смеси соответствующими хлорангидами получаются некристаллизующиеся и неразделяемые смеси эфиров.

Хроматографированием на окиси алюминия продукты изомеризации α -4,5-эпоксикарана были разделены на несколько фракций, одни из которых обогащены кетонами (и.к. спектр: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1680 cm^{-1}), другие — спиртами; в и.к. спектре последних имеются полосы поглощения семциклической двойной связи ($\nu(\text{C}=\text{C})$ 1655, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 3080, $\delta(\text{C}=\text{N})$ 910 cm^{-1}), которые могут быть отнесены к II или IV. Но с 3,5-динитробензонилхлоридом спиртовая часть дала лишь 3,5-динитробензоат IV (т. пл. 129—130°) ⁽⁸⁾. *n*-Нитробензоат с т. пл. 88—88,5°

Найдено %: C 67,74; H 6,13
 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вычислено %: C 67,75; H 6,35

образует, по-видимому, карен-4(7)-ол-5 (II). По значению т. пл. семикарбазона (176—178°),

Найдено %: C 63,28; H 9,34
 $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено %: C 63,12; H 9,15

полученного из карбонильных продуктов, можно судить о наличии в них обоих изомерных каранонов-5 (X) и (XI). Как было найдено в ⁽¹⁰⁾, смешанные пробы их семикарбазонов имеют средние значения температур плавления между таковыми семикарбазонов X (202°) и XI (168°); так, смесь 1:1 плавится при 180—184°, а смесь 1:4 — при 172—174°.

При окислении по ⁽¹¹⁾ продукты изомеризации α -4,5-эпоксикарана: $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ дали, наряду с исходными X и XI (16%), непредельные кетоны с CO-группой, конъюгированной с двойной связью и 3-членным циклом (84%) (и.к. спектр: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1682, 1660 и 1640 cm^{-1}), один из которых оказался карен-4(7)-оном-5 (VI) ⁽¹²⁾ (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 136—137°). В виде бензильденового производного с т. пл. 195—196° ⁽¹³⁾ в продуктах окисления идентифицирован эукарвон (XII), образующийся из карен-3-она-5 (VII) под действием основания ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ в условиях реакции конденсации. Не вступивший в реакцию с бензальдегидом продукт дал семикарбазон с т. пл. 202—203°, $[\alpha]_D - 91,7^\circ$ ($C = 1$, CHCl_3),

Найдено %: C 63,95; H 8,67
 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено %: C 63,67; H 8,25

превращающийся по ⁽¹⁷⁾ в 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 199—200°.

Найдено %: C 58,22; H 5,65
 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено %: C 58,18; H 5,45

λ_{max} ^{изоэтан} 368, 375 м μ (ϵ 38 600), который также был получен непосредственно из продуктов окисления (без предварительной обработки бензальдегидом). В литературе точно не известны семикарбазон и 2, 4-динитрофенилгидразон карен-3-она-5 (VII) ⁽¹⁸⁾, и не исключено, что полученные нами кристаллические производные относятся к этому кетону.

Гидрирование продуктов изомеризации α -4,5-эпоксикарана над Ni Ренея дало в основном изокаранол-5 (VIII) ^(10, 19), *n*-нитробензоат, т. пл. 85,5—86°; но 3,5-динитробензоат по т. пл. 93—94° может быть эфиром и

VIII (96°) и IX (92°) (20). Семикарбазон из продуктов окисления каранолов-5 (VII) и (IX) по т. пл. 183—184° близок к семикарбазону смеси каранолов-5 (X) и (XI) состава 4 : 1 (16).

Таким образом, на основании изложенного можно сделать вывод, что главные продукты изомеризации α -4,5-эпоксикарана под действием литийдиэтиламина — α , β -непредельные спирты — каренолы (II) и (III); кетоны образуются в значительно меньшей степени. Следовательно, реакция отщепления E2 в данном случае протекает предпочтительно у двух пар C-атомов: C₇—C₄ и C₃—C₄, включающих углерод окисного цикла и α -C-атомы по отношению к нему. Превращение каренолов в *n*-ментадиенолы (IV) и (V) в условиях газо-жидкостной хроматографии и хроматографирования на окиси алюминия свидетельствует о способности α -циклопропилкарбинолов легко претерпевать перегруппировку типа аллильной с участием 3-членного цикла.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
1 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, А. Р. Вильчинская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 954.
² M. Korach, D. R. Nielsen, W. H. Rideout, J. Am. Chem. Soc., 82, 4328 (1960).
³ Б. А. Арбузов, А. Р. Вильчинская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2163.
⁴ З. Г. Исаева, Исследование в области изомерных превращений кислородных производных бициклических терпенов, Диссертация, Казань, 1967.
⁵ J. K. Crandall, Luau-Ho, J. Org. Chem., 32, 435 (1967).
⁶ A. C. Core, G. A. Berchtold et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 6370 (1960).
⁷ H. Kuczyński, K. Marks, Roczn. Chem., 43, 943 (1969).
⁸ Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер и др., Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
⁹ K. Gollnick, G. Schade, S. Schroeter, Tetrahedron, 22, 139 (1966).
¹⁰ A. Hendrich, H. Kuczyński, Roczn. Chem., 39, 7 (1965).
¹¹ H. C. Brown, Ch. P. Garg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2952 (1961).
¹² З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 475.
¹³ а) O. Wallach, H. Lohr, Ann., 305, 237, 242 (1899); б) E. J. Corey, H. J. Burke, J. Am. Chem. Soc., 78, 174 (1956).
¹⁴ R. W. L. Clarke, A. Lapworth, J. Chem. Soc., 97, 15 (1910).
¹⁵ E. E. Van Tamelen, J. McNary, F. A. Lornitze, J. Am. Chem. Soc., 79, 1231 (1957).
¹⁶ W. D. P. Burns, M. S. Carson et al., J. Chem. Soc. C, 1968, 3073.
¹⁷ М. Горяев, И. Плива, Методы исследования эфирных масел, Алма-Ата, 1962.
¹⁸ A. R. Penfold, G. R. Ramage, J. L. Simonsen, J. Chem. Soc., 1939, 1496.
¹⁹ Sh. P. Acharya, H. Brown, J. Am. Chem. Soc., 89, 1925 (1967).
²⁰ W. Cocker, D. P. Hanna, P. V. R. Shannon, J. Chem. Soc. C, 1969, 1302.