

УДК 547.597:539.194

ХИМИЯ

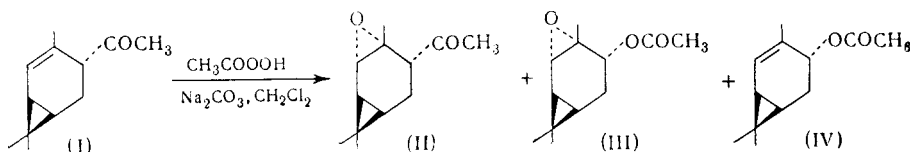
Академик Б. А. АРБУЗОВ, З. Г. ИСАЕВА, Н. Д. ИБРАГИМОВА,
С. Г. ВУЛЬФСОН, А. Н. ВЕРЕЩАГИН

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА 3 α -АЦЕТИЛ- α -4,5-ЭПОКСИКАРАНА

4-Карен в реакции с надкислотами образует один стереоизомер 4,5-эпоксикарана (¹, ²) с транс-положением трехчленных циклов. При эпексидации 3 α -ацетил-4-карена (I) (³) надкислотами можно было ожидать образования двух стереоизомерных эпоксидов в соответствии с тем, что в данном случае реакция цис-присоединения к двойной связи контролируется двумя пространственными факторами, действующими в противоположных направлениях: гем-диметильная группа препятствует атаке с β -стороны молекулы олефина I; α -сторона молекулы экранируется ацетильной группой. Однако, по данным (⁴), продукт эпексидации 3 α -ацетил-4-карена *m*-хлорпербензойной кислотой в CH_2Cl_2 представляет собой 3 α -ацетил- α -4,5-эпоксикаран (II), т. е. молекула 3 α -ацетил-4-карена также атакуется в транс-положение к циклопропановому кольцу. Такая структура установлена на основании данных спектра я.м.р.

Мы предприняли исследование пространственной структуры продукта эпексидации 3 α -ацетил-4-карена методом дипольных моментов (д.м.). При попытке синтезировать эпоксид II по методу, использованному в случае α -4,5-эпоксикарана, — действием перуксусной кислоты на I в CH_2Cl_2 в присутствии Na_2CO_3 (¹, ⁵), мы нашли, что наряду с эпоксидом II образуется ацетат 4,5-эпоксикаран-транс-ола-3 (III) (схема 1).

Схема 1



Последний был выделен с небольшим выходом хроматографированием в тонком слое силикагеля эпоксидных фракций, полученных ректификацией продуктов эпексидации на колонке в 17 т.т.: т. кип. $88^\circ/5$ мм, n_D^{20} 1,4763, $[\alpha]_D^{20} +71,4^\circ$ (C 4,9, CCl_4).

Найдено %: С 68,34, Н 8,90
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено %: С 68,55, Н 8,62

И.-к. спектр: 1740, 1250 и 890 см^{-1} . В продуктах омыления легкокипящих фракций, и.-к. спектры которых обнаруживали полосы 1250, 1715 и 1740 см^{-1} , был идентифицирован карен-4-транс-ол-3 (V): *n*-нитробензоат, т. пл. $96-96,5^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +237,5^\circ$ (C 4, CCl_4) (⁶, ⁷); продукты омыления при окислении по (⁸) дали карен-4-он-3 (VI) в смеси с исходным I (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. $162-165^\circ$ (⁹) и $146-147^\circ$ (¹⁰)). Следовательно, при эпексидации I в указанных выше условиях протекает реакция окисления по Байеру — Виллигеру (¹¹).

Эпоксид II, выделенный в индивидуальном состоянии вымораживанием из раствора реакционной смеси в петролейном эфире, оказался,

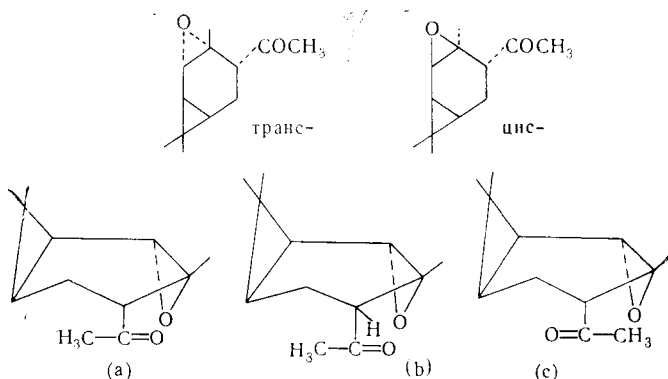
в отличие от данных ⁽⁴⁾, кристаллическим продуктом с т. пл. 37—38,5° $[\alpha]_D^{20} +24,9^\circ$ (C 14, CCl₄).

Найдено %: С 74,23; Н 9,34
C₁₂H₁₈O₂. Вычислено %: С 74,18; Н 9,34

И.-к. спектр: 1725, 890 см⁻¹; семикарбазон, т. пл. 198—199,5°

Найдено %: С 62,09; Н 8,46; N 16,84
C₁₃H₂₁N₃O₂. Вычислено %: С 61,12; Н 8,42; N 16,71

Тот же кристаллический эпексид был получен с 50% выходом в качестве единственного продукта окисления I перуксусной кислотой в CH₂Cl₂, но в отсутствие Na₂CO₃. В спектре я.м.р. его имеются химические сдвиги Н_β δ 2,53 (триплет, J = 5,5) и Н_γ δ 2,72 (синглет), близкие к указанным в ⁽⁴⁾ для соответствующих протонов эпексида II и в ⁽²⁾ для Н_β-протона в молекуле α-4,5-эпексикарана. Для 3α-ацетил-α-4,5-эпексикарана II возможны конформации с транс- и цис-расположением трехчленных циклов:



Каждой отвечают три конформации с различным положением ацетильной группы. Рассматривались наиболее вероятные с энергетической точки зрения формы, в которых карбонил заслонен связями С₃—С₄ (а), С₃—С₂ (с) и С₃—Н (b).

Т а б л и ц а 1

Дипольные моменты 3α-ацетил-α-4,5-эпексикарана * (D)

Конфигурация	Конформация		
	а	б	с
Транс-	5,0	3,8	4,1
Цис-	2,3	2,9	2,9

* Д. м. эпокс = 3,80 D.

соответственно. Уже простое сравнение этих величин указывает, что окись имеет транс-расположение трехчленных циклов, т. е. ацетильная группа находится в цис-положении к эпексидному кольцу.

Вычисление дипольных моментов возможных структур было проведено на основании геометрии молекулы, принятой для α-4,5-эпексикарана ⁽²⁾; момент ацетильной группы приравнен среднему д.м. ацетильной группы алкилкетонов — 3,0D ⁽¹³⁾, окисного кольца — д.м. окисного кольца α-4,5-эпексикарана — 2,2D ⁽²⁾. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Сравнение экспериментального и вычисленных значений д.м. позволяет считать, что рассматриваемый эпексид II является транс-изомером по положению трехчленных циклов и цис- по положению Ас-группы и окисного цикла в согласии с ⁽⁴⁾. Опытный д.м. близок к вычисленным

для конформаций (b) и (c). Форма (a) не реализуется, по-видимому, вследствие диполь-дипольного расталкивания связей окисного кольца и карбонильной группы.

Изученные нами химические свойства эпоксида II также соответствуют структуре II. При действии трет.-BuOK эпоксид II образует непределный кетол, которому на основании и.-к. спектров и спектров я.м.р. приписана структура 3-ацетил-3-карен-5 α -ола (VII) (т. кип. 116—119°/3,5 мм, n_D^{20} 1,5065; d_4^{20} 1,0475; $[\alpha]_D^{20}$ —36,11°.

Найдено %: С 74,47; Н 9,34
 $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,18; Н 9,34

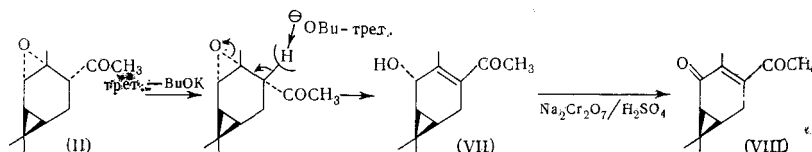
И.-к. спектр: 1650, 1690 и 3380 cm^{-1} ; я.м.р.: δ 1,1; 0,90; 2,24; 1,88; 3,90 и 4,60 м.д.п.). Окисление VII по (8) приводит к 3-ацетил-3-каренону-3 (VIII) с т. кип. 117—118°/4 мм, n_D^{20} 1,5122; d_4^{20} 1,0596; $[\alpha]_D^{20}$ +204,76° (С 3,5, CCl_4); и.-к. спектр: 1653 и 1698 cm^{-1} . Ди-семикарбазон, т. пл. 143,5—144,5°.

Найдено %: С 54,45; Н 7,70
 $C_{14}H_{21}N_3O_2$. Вычислено %: С 54,52; Н 7,84

Ди-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 129°.

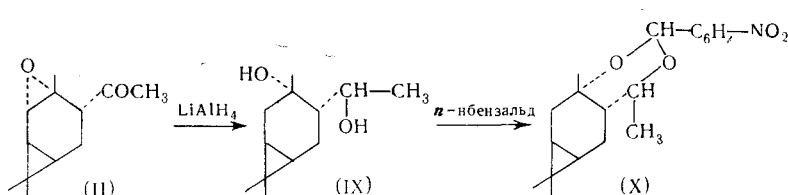
Найдено %: С 52,48; Н 4,50
 $C_{24}H_{24}N_8O_8$. Вычислено %: С 52,17; Н 4,37

Схема 2



В данном случае геометрия переходного состояния реакции E_2 , по механизму которой протекает изомеризация эпоксида в кетол под действием основания, требует транс-положения связей C_3-H и C_4-O ; следовательно, окисный цикл находится в цис-положении к Ас-группе. Об этом же свидетельствует и способность продукта восстановления эпоксида II $LiAlH_4$ -диола (IX) образовывать ацеталь (X).

Схема 3



Диол IX был получен с выходом 93% в виде кристаллического продукта с т. пл. 81—82°; $[\alpha]_D^{20}$ +0,62 (С 2,68, CCl_4).

Найдено %: С 72,78; Н 11,17
 $C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 72,68; Н 11,14

С n -нитробензальдегидом в присутствии n -толуолсульфокислоты (14) диол IX дает ацеталь X с т. пл. 99,5—101°.

Найдено %: С 68,88; Н 7,71
 $C_{19}H_{25}O_4N$. Вычислено %: С 68,85; Н 7,60

Таким образом, стереохимия реакции эпоксидации 3 α -ацетил-4-карена, так же как и 4-карена, определяется действием гем-диметильной

группы циклопропанового кольца, препятствующей атаке двойной связи в дис-положение.

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

Поступило
1 X 1971

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казань

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, А. Р. Вильчинская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 4, 954. ² Б. А. Арбузов, А. Р. Вильчинская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 10, 2163. ³ M. Mühlstädt, P. Richter, Chem. Ber., 100, 1892 (1967). ⁴ P. J. Kropp, D. C. Heckert, T. J. Flantt, Tetrahedron Letters, 24, 1385 (1968). ⁵ M. Korach, D. R. Kielsen, W. H. Rideout, J. Am. Chem. Soc., 82, 4239 (1960). ⁶ K. Yollnick, S. Schroeter et al., Lieb. Ann. Chem., 687, 14 (1965). ⁷ H. Kuczynski, K. Marks, Roczn. chem., 43, 943 (1969). ⁸ Trevor Brown J. Am. Chem. Soc., 71, 1675 (1949). ⁹ З. Г. Исаева, Докт. диссертация, Казань, 1967. ¹⁰ А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 5, 994. ¹¹ В. Н. Белов, Л. А. Нейфиц, С. И. Вирезуб, Реакции и методы исследования органических соединений, 10, М., 1961, стр. 7. ¹² А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 531. ¹³ О. А. Осипов, В. И. Миякин, Справочник по дипольным моментам, 1965. ¹⁴ H. M. Walborsky D. F. Loncrini, J. Am. Chem. Soc., 76, 5396 (1954).