

УДК 547.597

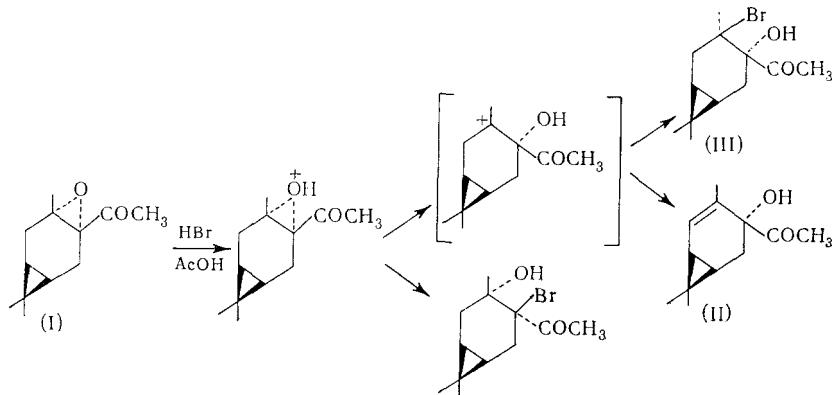
ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, З. Г. ИСАЕВА, Н. Д. ИБРАГИМОВА, Н. Х. АБАЕВА

О СТРУКТУРЕ БРОМГИДРИНА  
ИЗ 3β-АЦЕТИЛ- $\alpha$ -3,4-ЭПОКСИКАРАНА

Ранее мы нашли, что 3β-ацетил- $\alpha$ -3,4-эпоксикаран (I) при взаимодействии с бромистым водородом в уксусной кислоте образует изомерный кетол и бромгидрин (БГ) с т. пл. 119—120°<sup>(1)</sup>. Кетолу, получающемуся в качестве единственного продукта в реакции I с LiN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, нами была придана структура 3β-ацетил-4-карен-3α-ола (II)<sup>(2)</sup>. Строение и химические свойства БГ, за исключением способности легко превращаться в исходный I под действием основания, изучены не были. Для БГ в зависимости от направления раскрытия окисного цикла I HBr можно предположить две структуры — III и IV.

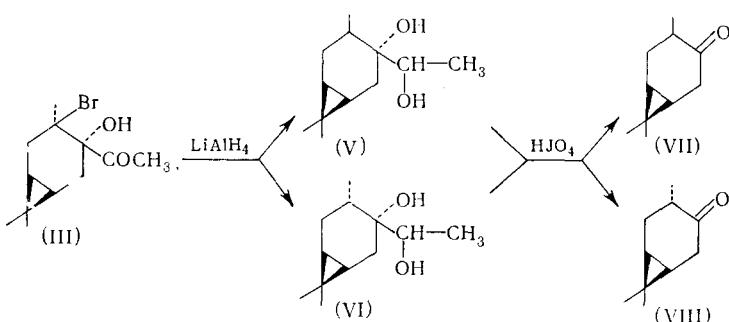
Схема 1



Учитывая факт образования из эпоксида I, наряду с БГ, кетола II и наличие электроотрицательной группы у C<sub>3</sub>-атома окисного кольца<sup>(3)</sup>, структуру III следует рассматривать как более вероятную.

С целью выбора между структурами III и IV мы изучили превращения БГ в реакции восстановления LiAlH<sub>4</sub>.

Схема 2



Продукт восстановления оказался смесью 1,2-диолов состава  $C_{12}H_{22}O_2$  (выход 82%, т. кип.  $121^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4980,  $[\alpha]_D^{20} +29,67^\circ$  ( $C$  3,37,  $CCl_4$ ); и.-к. спектр  $3450\text{ см}^{-1}$ ).

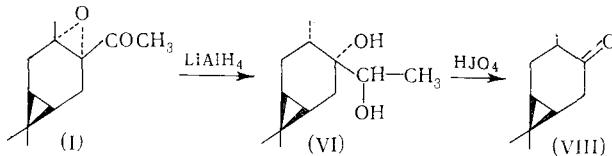
Найдено %: С 72,61; Н 11,14  
 $C_{12}H_{22}O_2$ . Вычислено %: С 72,68; Н 11,18

Смесь 1,2-диолов легко окисляется эквимолярным количеством  $HJO_4$ <sup>(4)</sup> в смесь *l*-каранона-3 (VII) и *l*-изокаранона-3 (VIII)<sup>(5)</sup> (т. кип.  $64-66^\circ$  (3,5 мм),  $n_D^{20}$  1,4700,  $d_4^{20}$  0,9513,  $[\alpha]_D^{20} -110,2^\circ$  ( $C$  11,04,  $CCl_4$ ); семикарбазон, т. пл.  $216-218^\circ$  (*l*-изокаранона-3<sup>(6)</sup>), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл.  $157-159^\circ$  (*l*-каранона-3<sup>(7)</sup>).

Образование цис- и транс-каранонов-3 (VII) и (VIII) свидетельствует о наличии смеси 1,2-диолов с цис- и транс-карановой структурой (V) и (VI), что в свою очередь говорит о нестереоспецифичном протекании реакции гидрогенолиза БГ  $LiAlH_4$ .

Диол VI был получен нами в индивидуальном состоянии с 87% выходом восстановлением  $3\beta$ -ацетил- $\alpha$ -3,4-эпоксикарана (I)  $LiAlH_4$ , поскольку гидрогенолиз эпоксидной группировки является стереоспецифичным процессом<sup>(8)</sup>.

Схема 3



Структуре  $3\beta$ -ацетил- $4\alpha$ -бромкаран- $4\alpha$ -ола (III) соответствуют и данные спектра я.м.р.:  $\delta$  1,86 м.д.п. характерен для протонов  $CH_3$ -группы у углерода, имеющего галоидный заместитель<sup>(9)</sup>.

Таким образом, в реакции нуклеофильного замещения  $3\beta$ -ацетил- $\alpha$ -3,4-эпоксикаран (I) претерпевает разрыв той же связи окисного цикла, что и при изомеризации под действием основания (бимолекулярное отщепление)<sup>(2)</sup>, т. е.  $C_4-O$ -связи; связь эпоксидного кислорода с  $C_3$ -атомом, имеющим электроотрицательную группировку, не атакуется<sup>(3)</sup>.

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

Поступило  
 1 X 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Н. Д. Ибрагимова, ДАН, **195**, 91 (1970).
- <sup>2</sup> Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Н. Д. Ибрагимова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2084.
- <sup>3</sup> Heterocyclic Compounds with Three and Fourmembered Rings. Ed. A. Weissberger, P. I, N. Y.—London—Sydney, 1964.
- <sup>4</sup> L. Malaprade, C. R., **186**, 382 (1928).
- <sup>5</sup> H. Kuczynski, L. Chabudrinski, Roczn. chem., **29**, 437 (1955).
- <sup>6</sup> H. Kuczynski, L. Chabudrinski, Roczn. chem., **35**, 227 (1961).
- <sup>7</sup> З. Г. Исаева, Докторская диссертация, Казань, 1967.
- <sup>8</sup> Н. Гайлорд, Восстановление комплексными гидридами металлов, ИЛ, 1959.
- <sup>9</sup> Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклифф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 2, М., 1959, стр. 425.