

УДК 547.597

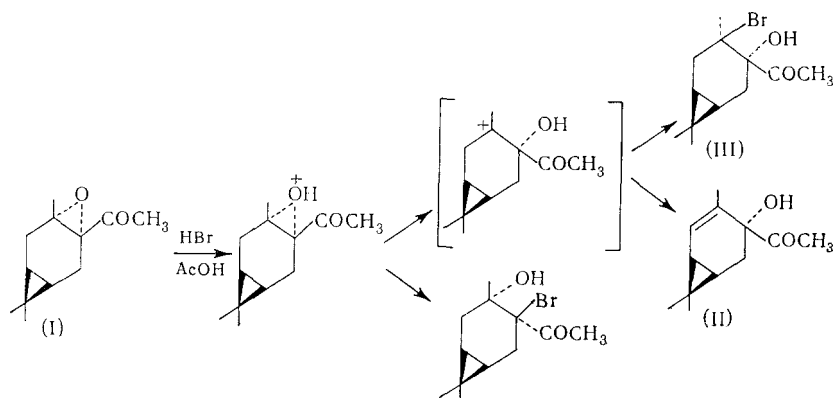
ХИМИЯ

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

О СТРУКТУРЕ БРОМГИДРИНА ИЗ 3 β -АЦЕТИЛ- α -3,4-ЭПОКСИКАРАНА

Ранее мы нашли, что 3 β -ацетил- α -3,4-эпоксикаран (I) при взаимодействии с бромистым водородом в уксусной кислоте образует изомерный кетол и бромгидрин (БГ) с т. пл. 119—120° (¹). Кетолу, получающемуся в качестве единственного продукта в реакции I с LiN(C₂H₅)₂, нами была придана структура 3 β -ацетил-4-карен-3 α -ола (II) (²). 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.

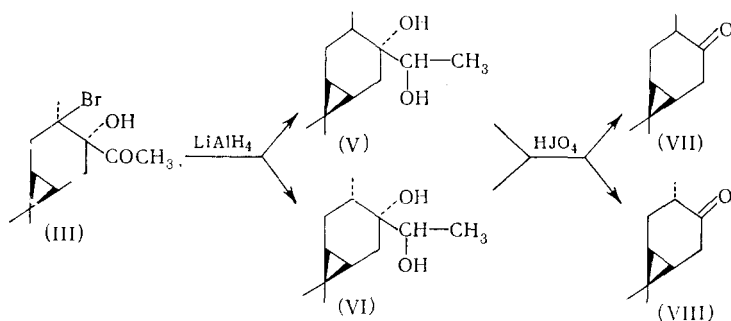
Схема 1



Учитывая факт образования из эпоксида I, наряду с БГ, кетол II и наличие электроотрицательной группы у C₃-атома окисного кольца (³), структуру III следует рассматривать как более вероятную.

С целью выбора между структурами III и IV мы изучили превращение БГ в реакции восстановления LiAlH₄.

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 см^{-1}).

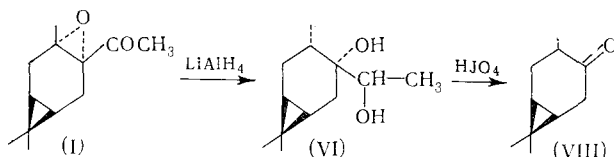
Найдено %: С 72,61; Н 11,14
 $C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 72,68; Н 11,18

Смесь 1,2-диолов легко окисляется эквимольным количеством HJO_4 ⁽⁴⁾ в смесь *l*-каранона-3 (VII) и *l*-изокаранона-3 (VIII) ⁽⁵⁾ (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 ⁽⁶⁾), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. $157-159^\circ$ (*l*-каранона-3 ⁽⁷⁾).

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 β -ацетил- α -3,4-эпоксикарана (I) $LiAlH_4$, поскольку гидрогенолиз эпоксидной группировки является стереоспецифичным процессом ⁽⁸⁾.

Схема 3



Структуре β -ацетил-4 α -бромкаран-4 α -ола (III) соответствуют и данные спектра я.м.р.: δ 1,86 м.д.п. характерен для протонов CH_3 -группы у углерода, имеющего галогидный заместитель ⁽⁹⁾.

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

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

Поступило
1 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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