

Е. Р. ШАГИДУЛЛИН, З. Г. ИСАЕВА, И. П. ПОВОДЫРЕВА, Р. Р. ДЬЯКОНОВА

О КОНФОРМАЦИИ КАРАНОЛОВ-4 И КАРАНОН-3-ОЛОВ-4

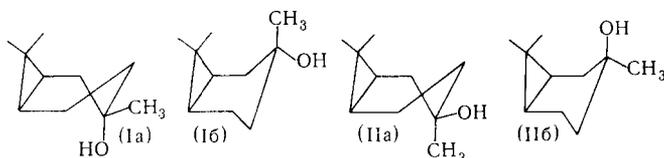
(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 1 VII 1971)

Конфигурация каранолов-4 и каранон-3-олов-4 установлена в ^(1, 2). Сведений о конформации каранон-3-олов-4 нами не обнаружено, а вопросы конформации каранолов-4 рассматривались некоторыми исследователями ^(3, 4), но еще требуют дальнейшего изучения.

Цель настоящей работы — установить конформацию гидроксильной группы в каранолах-4 и каранон-3-олах-4 путем изучения внутримолекулярных водородных связей. Для этого была исследована область поглощения валентных колебаний ОН в и.-к. спектрах α -каранола-4 (I), β -каранола-4 (II), 1-метилциклогексанола (III), цис-каранон-3-ола-4 (IV) и транс-каранон-3-ола-4 (V) при различном разбавлении в CCl_4 . Спектры получены на спектрометрах UR-10 и «Unicam SP 100» (длина кювет от 0,12 до 50 мм). Результаты приведены в табл. 1. Широкие полосы в спектрах I — III в конденсированной фазе (табл. 1, 1) обусловлены полимерным поглощением ⁽⁵⁾, а полосы, появляющиеся при разбавлении этих веществ до концентраций 0,1 ÷ 0,01 мол/л (табл. 1, 2) — димерным поглощением, что подтверждается наличием соответствующих полос в и.-к. спектрах разбавленных растворов I и II в диоксане. При разбавлении I — III до концентрации 0,001 мол/л остаются только полосы, частоты которых приведены также в табл. 1, 3. Их интегральные интенсивности примерно одинаковы ($A \approx 2 \cdot 10^3 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{л}$).

Более низкое значение ν_{max} I по сравнению со II и III и большая полуширина полосы поглощения I по сравнению со II (27 и 18 см^{-1} соответственно) позволяет предположить, что I преимущественно существует в такой конформации, когда возникает слабая внутримолекулярная водородная связь с циклопропановым кольцом. Последняя возможна при условии, что Н подходит к краю циклопропанового кольца примерно в его плоскости ⁽⁶⁾. Во II такая связь не возникает.

На основании данных спектров я.м.р. для I и II была предложена конформация полукресла ^(3, 4), причем авторы ⁽³⁾ считают, что I существует в виде смеси Ia и Ib, II — в виде смеси IIa и IIб с преобладанием IIб.

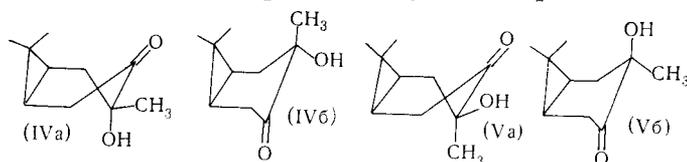


Внутримолекулярная водородная связь с циклопропановым кольцом может возникнуть только в Ia и, согласно приведенным выше данным, I преимущественно существует в конформации Ia с аксиальной ОН-группой. Для II по и.-к. спектрам нельзя сделать выбора между IIa и IIб.

IV и V, наряду с гидроксильной группой, содержат карбонильную группу, также способную оказывать влияние на ориентацию ОН-группы в результате образования внутримолекулярной водородной связи. Сравне-

ние спектров IV и V со спектрами I и II позволяет сделать некоторые выводы о конформации OH-группы у IV и V.

Если предположить, что 6-членный цикл у IV и V имеет конформацию полукресла по аналогии с соответствующими спиртами I, II и кетонами: цис-караноном-3 (VI) и транс-караноном-3 (VII), для которых эта конформация цикла принимается на основании изучения спектров я.м.р. (7), то IV и V можно изобразить следующим образом:



Полосу 3495 см^{-1} в спектре V ($C = 0,001$ мол/л) можно отнести к гидроксилу, связанному внутримолекулярно с кислородом карбонильной группы (8). Такая связь может осуществиться в Va. Конформация со свободной OH-группой (Vb) отсутствует или, если имеется, то в такой незначительной популяции, что не удастся наблюдать соответствующую

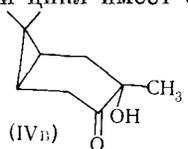
Таблица 1

Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$			Константы	Литература
	1	2	3		
I.  α -каранол-4	3350	3495 3495 (в диоксане)	3602	Т. пл. 32°	(2)
II.  β -каранол-4	3230 3295 ~3370	3490 3490 (в диоксане)	3610	Т. пл. 72°	(2)
III.  1-метилциклогексанол	3370	3490	3612	Т. кип. 68° (20 мм) n_D^{26} 1,4555	(11)
IV.  цис-каранон-3-ол-4	3440 3420 (обертон) $\nu_s \text{ C=O}$	~3500	3560 3600	Т. пл. 66° (0,5 мм) n_D^{20} 1,4840 $[\alpha]_D$ -30°	(1)
V.  транс-каранон-3-ол-4	3480 3405 (обертон) $\nu_s \text{ C=O}$		3495	Т. кип. $47-50^\circ$ (0,5 мм) n_D^{20} 1,4762 $[\alpha]_D$ $+40,5$	(12)
VI.  цис-каранон-3				Т. кип. $65,5^\circ$ (5 мм) n_D^{20} 1,4712 $[\alpha]_D^{20}$ -140°	(2)
VII.  транс-каранон-3				Т. кип. $65,5$ (5 мм) n_D^{20} 1,4711 $[\alpha]_D^{20}$ $-85,4^\circ$ ($C=8,78$; CCl_4)	(2)

спектральную полосу. По-видимому, когда V находится в конденсированной жидкой фазе и в концентрированном растворе, часть его молекул сохраняет внутримолекулярную водородную связь, так как полоса 3495 см^{-1} в этих случаях не исчезает совсем, а только частично перекрывается другой — 3480 см^{-1} , обусловленной, как и полоса 3440 см^{-1} у IV, OH-группами, образующими межмолекулярные водородные связи.

Полосу 3600 см^{-1} , более интенсивную из двух имеющихся в спектре сильно разбавленного раствора IV, можно, как и у I, отнести к гидроксиду, связанному слабой внутримолекулярной водородной связью с циклопропановым кольцом. С одинаковой вероятностью можно приписать эту полосу и OH-группе, взаимодействующей с π -электронами C=O-связи, по аналогии с отнесением в спектре 1-окси-*n*-мент-3-ен-2-она (⁹). Оба эти взаимодействия могут осуществиться в IVa.

В IVб условия для образования внутримолекулярной водородной связи такие же, как в Va. Однако вторая полоса в спектре IV имеет частоту 3560 см^{-1} более высокую, чем у V и она менее интенсивна. Кроме того, конформация IVб невыгодна из-за стерических взаимодействий в цис-караноновом системе. В IVa водородная связь O—H...O=C пространственно невозможна. Поэтому мы предполагаем, что полоса 3560 см^{-1} относится к конформеру IVв, где 6-членный цикл имеет форму ванны. В этой кон-

формации карбонильная группа  проектируется по биссектрисе угла $\text{CH}_3\text{—C—OH}$.

В Va C=O-группа имеет возможность быть параллельной C—OH-связи и иметь, таким образом, более выгодное расположение для образования внутримолекулярной C—O...H—O-связи. Этим может быть объяснено различие частот 3560 у IV и 3495 см^{-1} у V.

Для получения дополнительных данных о конформации OH-группы у IV и V были исследованы у.-ф. спектры этих соединений и соответствующих им кетонов VI и VII (прибор СФ-4, растворитель — метанол). Известно, что аксиальный гидроксил в α -положении к C=O-группе вызывает батохромный сдвиг полос, соответствующих $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, а экваториальный гидроксил почти не влияет на положение этой полосы (¹⁰). В у.-ф. спектре V по сравнению с VII нет сдвига ($\lambda_{\text{max}} = 280\text{ м}\mu$). На основании этого можно считать, что OH-группа у V экваториальна, что соответствует сделанному выше выбору в пользу конформации Va. У IV ($\lambda_{\text{max}} = 298\text{ м}\mu$) по сравнению с VI ($\lambda_{\text{max}} = 285\text{ м}\mu$) — значительный батохромный сдвиг. Поэтому OH-группа IV должна быть аксиальной. Это также согласуется с предположением о конформациях IVa и IVб у этого соединения. Таким образом, цис-каранон-3-ол-4 (IV) существует в форме IVa преимущественно и IV с частично с аксиальным гидроксидом, а транс-каранон-3-ол-4 (V) — в Va с экваториальным гидроксидом.

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

Поступило
25 VI 1971

Казанский авиационный институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Schmidt, P. Richter, M. Mühlstöndt, Ber., 96, 2636 (1963).
- ² K. Gollnick, S. Schroeter et al., Ann., 687, 14 (1965).
- ³ W. Cocker, D. P. Hanna, P. V. R. Shannon, J. Chem. Soc. C, 1969, 1302.
- ⁴ Р. М. Аминова, Ю. Ю. Самитов, Теоретич. и эксп. хим., 2, 326 (1966).
- ⁵ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963, стр. 137.
- ⁶ L. Joris, P. R. Schleyer, P. Gleiter, J. Am. Chem. Soc., 90, 327 (1968).
- ⁷ W. Cocker, P. V. R. Shannon, P. A. Staniland, J. Chem. Soc. C, 1967, 485.
- ⁸ T. Suga, T. Shishibori, T. Matsuura, Bull. Chem. Soc. Japan, 41 (4), 944 (1968).
- ⁹ T. Shishibori, Bull. Chem. Soc. Japan, 41 (5), 1170 (1968).
- ¹⁰ Э. Иллиел, Н. Аллинжер и др., Конформационный анализ, М., 1969, стр. 187.
- ¹¹ Beilsteins Handb. d. org. Chem., 6, 11, 1923.
- ¹² M. S. Carson, W. Cocker et al., J. Chem. Soc. C, 1969, 2220.