

УДК 547.922.5+547.598.5+547.571.3

ХИМИЯ

Г. А. ТОЛСТИКОВ, У. М. ДЖЕМИЛЕВ, В. П. ЮРЬЕВ,
член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗИРОВАННОГО МЕТАЛЛАМИ ГИДРОПЕРЕКИСНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

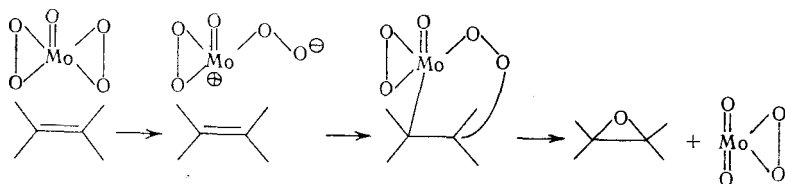
Катализированное металлами гидроперекисное эпоксидирование олефинов относят к числу весьма перспективных окислительных процессов. Исследованию механизма реакции посвящено несколько работ (¹⁻³). При изучении стереохимии гидроперекисного эпоксидирования циклических соединений мы показали, что некоторые Δ^5 -стероиды под действием гидроперекиси трет.-амила (ГПТА) в присутствии MoCl_5 образуют смесь 5 α ,6 α - и 5 β ,6 β -окисей (⁴). Привлечение в качестве объектов более широкого набора стероидов позволило нам установить, что содержание 5 β ,6 β -окисей I в зависимости от строения исходного вещества изменяется в пределах 55—85%. Как известно, в этих же пределах изменяется содержание 5 α ,6 α -окиси II при эпоксидировании Δ^5 -стероидов надкислотами (⁵). Окисление *d*-лимонена с помощью ГПТА в присутствии MoCl_5 дало нам смесь окисей III и IV в соотношении 67:33, тогда как в смеси, полученной действием надбензойной кислоты, преобладает (90%) эписмер IV (⁶).

В поисках соединения, содержащего более эффективно экранированную двойную связь, мы обратились к α -пинену, эпоксидирование которого надкислотами проходит совершенно стереоспецифично с образованием 2 α ,3 α -окиси V (⁶). В наших опытах окисление реагентом ГПТА — MoCl_5 привело к практически индивидуальной 2 β ,3 β -окиси VI, которая ранее описана не была. Различие строения эпимеров четко видно из их спектров п.м.р. Так в спектре 2 α ,3 α -окиси имеются сигналы при 0,88, 1,24, 1,26 и 2,96 м.д., характерные соответственно для метильных протонов C_8 , C_9 , C_{10} и протона при C_3 . В спектре 2 β ,3 β -эпимера сигнал C_9 -протонов из-за экранирующего действия эпоксигруппы сдвинут в сильное поле до 1,11 м.д. Различие для C_3 -протона меньше: в спектре III он резонирует при 3,00 м.д. Подобная зависимость сигналов метильных протонов от степени экранирования отмечена Б. А. Арбузовым с сотрудниками (⁷).

Таким образом, гидроперекисное эпоксидирование обнаруживает стереонаправленность, обратную стереонаправленности окисления надкислотами, что указывает на глубокие различия механизмов обеих реакций.

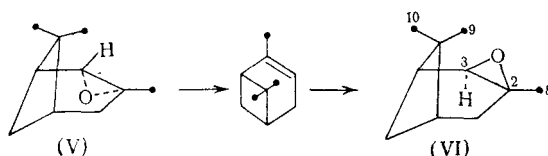
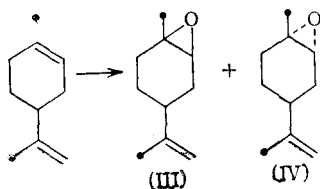
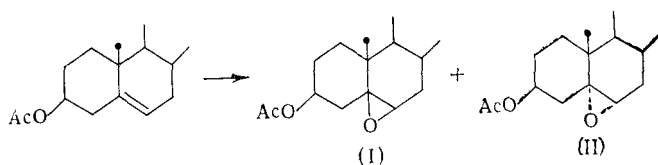
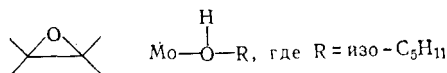
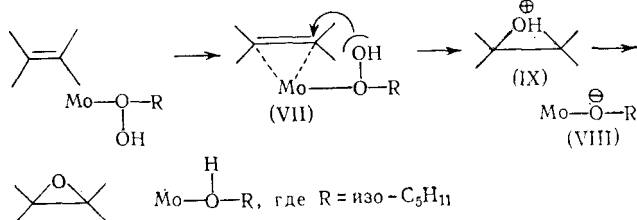
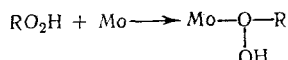
Для надкислотного эпоксидирования наиболее конструктивной является схема, предусматривающая 1,3-диполярное присоединение к двойной связи (⁸). Конфигурация окиси в этом случае, естественно, совпадает с направлением атаки реагента, проходящей с наименее экранированной стороны. Синтезированные недавно перекисные комплексы молибдена, в частности $\text{MoO}_3 \cdot \text{гексаметапол}$, эпоксидируют олефины по 1,3-диполярному механизму (⁹). Можно предположить, что окисление этим реагентом должно протекать более стереоспецифично по сравнению с надкислотами. Действительно, в опытах с Δ^5 -стероидами мы получили очень высокие выходы 5 α ,6 α -окисей (см. табл. 1).

Эти результаты позволяют считать комплекс $\text{MoO}_5 \cdot \text{гексаметанол}$ ~~или~~ более стероспецифичным из известных реагентов эпоксилирования.



Исследование окисления с помощью перекисного комплекса оказалось весьма полезным, поскольку позволило сделать заключение о том, что комплекс молибден — гидроперекись, с образования которого начинается процесс гидроперекисного эпоксилирования, является достаточно объемным для того, чтобы его атака также протекала преимущественно с наименее экранированной стороны. Однако на этом сходство с надкислотами и комплексом $\text{MoO}_5 \cdot \text{гексаметанол}$ кончается. В образующемся π -комплексе VII связь O—O разрыхляется. Атака катионом $\text{OH}^\oplus$, возможная только с противоположной стороны, приводит к образованию аниона (VIII) и оксониевого соединения (IX). Далее образуется комплекс молибден — спирт и окись, имеющая конфигурацию, обратную направлению атаки комплексом молибден — гидроперекись.

Предлагаемая нами схема уточняет схему Хятта с сотрудниками (²), которые не поясняют стадию образования окиси после столкновения олефина с комплексом молибден — гидроперекись.



Эпоксирирование Δ^5 -стероидов

Δ^5 -Стероид	ГПТА + MoCl_5		$\text{MoO}_5 \cdot \text{O} = \text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	
	5 α , 6 α	5 β , 6 β	5 α , 6 α	5 β , 6 β
3 β -Ацетокси-холестен-5	45	55	80	20
3 β -Ацетокси-спиростан-5	35	65	95	5
O,N-Диацетат соласодина	40	60	95	5
3 β -Ацетокси-андростен-5-он-17	15	85	100	0

Эпоксирирование ГПТА проводили по ранее опубликованной методике (¹). Анализ смесей эфирных окисей стероидов проводили методом п.м.р. спектроскопии. Окисление комплексом $\text{MoO}_5 \cdot \text{O} = \text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ проводили взаимодействием стероида (0,01 M) с комплексом (0,012 M) в кипящем бензоле. В ходе исследования были получены следующие ранее не описанные соединения: 2 β ,3 β -эпоксишпан (получен из *d*- α -пинена), n_D^{20} 1,4601, в п.-к. спектре нет частот C=O и OH.

N-Ацетат 3 β -ацетокиси-5 α ,6 α -оксидсоласодана, т. п. 178–179°, N-ацетат 3 β -ацетокси-5 β ,6 β -оксидсоласодана, т. п. 155,5–156° (получены из O,N-диацетата соласодина).

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
23 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. S. Gould, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, J. Am. Chem. Soc., **90**, № 17, 4573 (1968). ² G. R. Howe, R. R. Hiatt, J. Org. Chem. C, **17**, 2493 (1971). ³ М. П. Фарберов, Г. А. Стожкова и др., Нефтехимия, № 2, 218 (1970). ⁴ У. М. Джемилев, В. П. Юрьев и др., ДАН, **196**, № 3, 588 (1971). ⁵ K. Bingham, J. Blaiklock et al., J. Chem. Soc. C, **1970**, 2330. ⁶ B. A. Arbusow, Ber., **68**, 1431 (1935); Б. А. Арбузов, ЖОХ, **6**, 417 (1936). ⁷ Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Ю. Ю. Самитов, ДАН, **150**, № 5, 1036 (1963). ⁸ H. Kwart, D. M. Hoffman, J. Org. Chem., **31**, 413 (1966). ⁹ H. Mimoun, J. Serée, L. Sajus, Bull. chim. France, **1969**, 1481.