

УДК 542.952.1+547.597.1

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, З. Г. ИСАЕВА, В. А. ШАЙХУТДИНОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β -3,4-ЭПОКСИКАРАНА С УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ

В ходе сравнительного изучения превращений стереоизомерных 3,4-эпоксикаранов в реакциях нуклеофильного замещения были выявлены некоторые различия в их протекании, которые объясняются различием в конфигурации С-атомов эпоксидного цикла (в пространственном положении С—О-связей относительно циклопропанового кольца) (¹, ²). В продолжение этих работ мы изучили превращения β -3,4-эпоксикарана в условиях реакции электрофильного присоединения на примере взаимодействия с уксусным ангидридом.

Ранее было показано, что реакция α -3,4-эпоксикарана с уксусным ангидридом протекает по трем направлениям (³, ⁴): 1) образования продуктов присоединения уксусного ангидрида к эпоксиду, 2) образования эфиров изомерных эпоксиду непредельных спиртов и 3) изомеризации эпоксида в карбонильные соединения.

Продукты реакции β -3,4-эпоксикарана с уксусным ангидридом (5-часовое кипячение раствора 51 г эпоксида в 208 г уксусного ангидрида) также представляют собой сложную смесь: с помощью газожидкостной

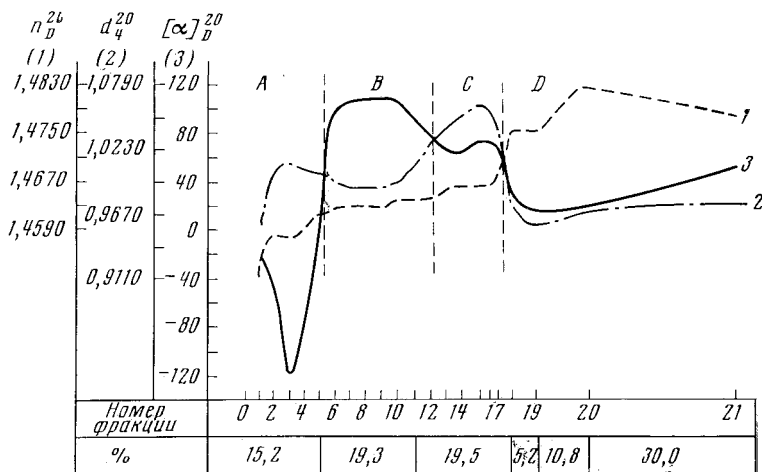


Рис. 1. График разгонки реакционной смеси из реакции β -3,4-эпоксикарана с уксусным ангидридом

хроматографии (г.ж.х.) * найдено, что реакционная смесь состоит из 15 компонентов. Для их разделения использовались фракционирование на ректификационной колонке и хроматография на силикагеле в колонках и в тонком слое.

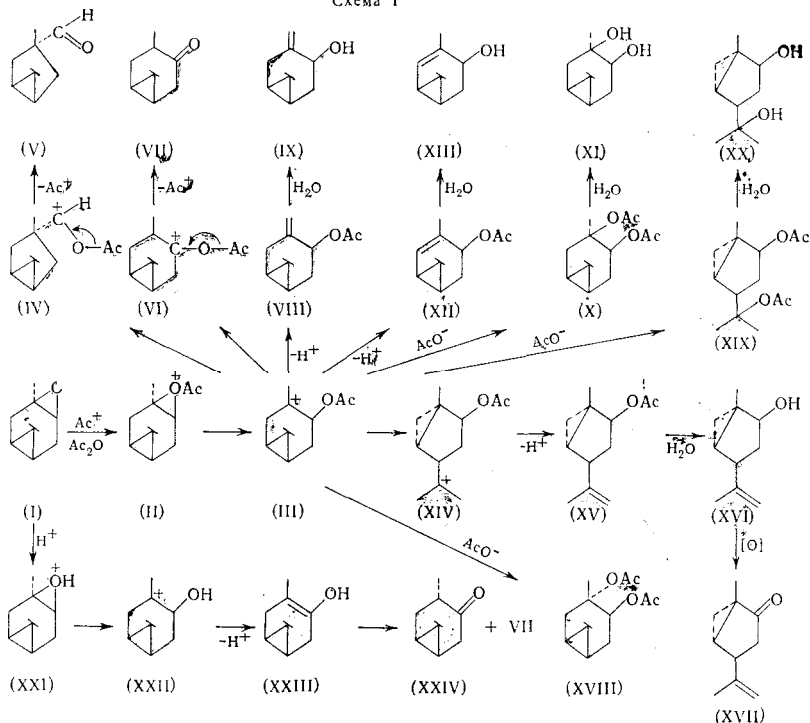
На рис. 1 графически представлены результаты фракционирования на колонке в 35 т.т. И.-к. спектр ** фракции № 1 (зона А) указывал на наличие в ней альдегида ($\nu_{\text{C=O}}$ 1732, $\nu_{\text{C-H}}$ 2705 cm^{-1}), который оказался

* Г.ж.х. анализ проводился на хроматографе «Цвет-6», газ-носитель — гелий.

** И.-к. спектры снимались на спектрометре UR-10.

идентичным 1,6,6-триметилбицикло[3.1.0]гексил-1-формальдегиду (V) ⁽⁵⁾ (смешанная проба семикарбазонов с т. пл. 121–123° плавилась без депрессии).

Схема 1



В продуктах фракций № 3, 4 аналогичным путем (и-к. спектр $\nu_{\text{C=O}}$ 1704–1708 см^{-1} ; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 160–162° и 122–123°) идентифицированы *цис*-каранон-4 (VII) и *транс*-каранон-4 (XXIV) ⁽⁶⁾ *. Как уже отмечалось ⁽⁷⁾, основную часть ацетатов непредельных спиртов, образующихся в данной реакции, составляет ацетат 1-метил-4-изопропенилбицикло[3.1.0]гексанола-2 (XV) (зона B); продукт фракции № 8 является индивидуальным (XV). Спектр п.м.р. ** его согласуется с принятой структурой: два мультиплета с δ 0,30 м.д.п. (1 H) и δ 0,72 м.д.п. (2 H) относятся к CH_2 - и CH -группам циклопропанового кольца; два синглета с δ 1,18 и 1,67 м.д.п. соответствуют CH_3 -группам у циклопропанового кольца и двойной связи. При омылении XV дал спирт XVI

Найдено %: C 78,96; H 11,20
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: C 78,90; H 11,59

образующий 3,5-динитробензоат с т. пл. 105,5–106°, $[\alpha]_D^{20} +52,5^\circ$ (C 7,1, бензол)

Найдено %: C 58,42; H 5,37
 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено %: C 58,95; H 5,24

и α -нафтилуретан с т. пл. 120–121°, $[\alpha]_D^{20} +84,9^\circ$ (C 3,1, бензол)

Окисление спирта XVI по ⁽⁸⁾ дало кетон XVII.

Найдено %: C 80,09; H 9,45
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: C 79,95; H 9,39

2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 168,5–169°;

2-бензилиден- (XVII), т. пл. 112,5–113°, $[\alpha]_D^{20} +67,5^\circ$ (C 6,5 бензол)

Найдено %: C 85,43; H 7,75
 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено %: C 85,67; H 7,61

* Для соединений каранового ряда используется нумерация по номенклатуре IUPAC.

** Спектры п.м.р. снимались на спектрометре фирмы «Varian» T-60.

Ацетат XV — эфир продукта дегидратации моноацетата транс-каран-транс-диола-3,4 (°). Мы синтезировали соответствующий эфирный спирт по этому методу и выделили его в индивидуальном состоянии омылением *n*-нитробензоата с т. пл. 86—87°; т. кип. 98—100°/14 мм, n_D^{20} 1,4876, d_D^{20} 0,9666, $[\alpha]_D^{20} +80,5^\circ$; 3,5-динитробензоат, т. пл. 96—97°

Найдено %: С 59,21; Н 4,92; N 8,00
C₁₇H₁₈N₂O₆. Вычислено %: С 59,29; Н 4,68; N 8,13

Окисление этого спирта по (°) дало тот же кетон XVII.

Фракция № 14 (зона C) содержит в основном ацетат цис-карен-3(10)-ола-4 (VIII) (и-к. спектр: 895, 1050, 1250, 1660, 1750, 3070—3090 см⁻¹), поскольку в продуктах омыления ее идентифицирован цис-карен-3(10)-ол-4 (IX), 3,5-динитробензоат, т. пл. 129—131° $[\alpha]_D^{20} -21,8^\circ$ (C 2,0, бензол) не показал депрессии температуры плавления в смеси с аутентичным образцом (10). Из продуктов омыления фракции № 15 хроматографированием на силикагеле выделен спирт XIII, который при окислении по (°) дал карен-2-он-4 (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 163—164°) (11). Следовательно, фракция № 15 (зона C) содержит ацетат цис-карен-2-ола-4 (XII). Поскольку он имеет одинаковое время удерживания с VIII, содержание его в реакционной смеси оценивалось по доли спирта в продуктах омыления.

Фракции № 19—21 (зона D) представляют собой, по данным г.ж.х., смесь по крайней мере трех диацетатов диолов C₁₄H₂₂O₄, которые не удалось разделить фракционированием. Многократным хроматографированием продуктов их омыления на силикагеле были выделены три изомерных диола C₁₀H₁₈O₂: 1) т. пл. 137°, 2) т. пл. 41,5—42° и 3) т. пл. 62—63°. Ранее мы нашли (12), что диолу с т. пл. 137°, образующемуся в качестве одного из продуктов гидратации β-3,4-эпоксикарана, ошибочно приписывалась (13) структура транс-каран-цис-диола-3,4 (XI) и установили для него структуру 1-метил-4-(α-оксизопропил)-бицикло[3.1.0]гексанола-2 (XX). В спектре п.м.р. его имеются два мультиплета с δ 0,26 и 1,06 м.д.п. (1Н и 2Н, СН- и СН₂-группы 3-членного цикла), синглет при δ 1,33 м.д.п. (9Н, три СН₃-группы), квадруплет с δ 4,40 м.д.п. (1Н, СН—О).

Впервые полученный в настоящей работе диол с т. пл. 41,5—42° оказался транс-каран-цис-диолом-3,4 (XI) (14), что было подтверждено встречным синтезом. Диол с т. пл. 62—63°, $[\alpha]_D^{20} +23,1^\circ$ (C 4,8, хлороформ)

Найдено %: С 70,99; Н 10,26
C₁₀H₁₈O₂. Вычислено %: С 70,55; Н 10,66

в и-к. спектре обнаруживает полосы поглощения, характерные для трехзамещенных двойных связей и вторичных и третичных ОН-групп (810, 840, 900, 1070, 1147 и 1675 см⁻¹). В спектре п.м.р. отсутствуют сигналы протонов циклопропанового кольца и наблюдаются три трехпротонных синглета с δ 0,93; 1,05 и 1,20 м.д.п., относящиеся к СН₃-группам, одна из которых находится у С-атома, связанного с ОН-группой, квадруплет при δ 3,60 м.д.п. (1Н, СН—О) и мультиплет при 5,26 м.д.п. (1Н, НС—С). С 3,5-динитробензоилхлоридом диол образует два кристаллических эфира — моно-3,5-динитробензоат с т. пл. 104—106° $[\alpha]_D^{20} +64,5^\circ$ (C 3,4, хлороформ) и бис-3,5-динитробензоат, т. пл. 75—76°, $[\alpha]_D^{20} -29,1^\circ$ (C 6,0; бензол)

Найдено %: С 51,29; Н 4,19
C₂₄H₂₂N₄O₁₂. Вычислено %: С 51,61; Н 3,97

На основании данных и-к. и п.м.р. спектроскопии диолу с т. пл. 62—63° предположительно придается структура *n*-ментен-4-диола-1,2 (XXV).

Продукт	V	VII	VIII	X*	XII	XV	XVIII*	XIX	XXIV	XXV
Содержание в смеси, %	1,5	5,7	2,5	31,5	1,8	11,8	2,3	36,9	1,7	2,5**

Как видно из приведенного выше перечня продуктов, для превращений β -3,4-эпоксикарана под действием уксусного ангидрида характерны те же три направления, что и для α -изомера: 1) изомеризация в карбонильные соединения, 2) образование эфиров изомерных эпоксиду непредельных спиртов и 3) присоединение уксусного ангидрида к эпоксиду. Как и в случае α -3,4-эпоксикарана, образование их можно объяснить, используя представления⁽¹⁵⁾ о первоначальной атаке эпоксида ацилий-ионом, приводящей при раскрытии окисного цикла к карбокатиону III, и стабилизации последнего путем выталкивания H^+ и Ac^+ и электрофильной атакой среды. Оба пути сопровождаются перегруппировкой углеродной структуры исходного эпоксида: при изомеризации в карбонильные соединения имеет место сужение 6-членного цикла; структуры ацетата XV и диацетата XIX являются результатом перегруппировки с перемещением и изменением характера 3-членного цикла — перегруппировки каран $\rightarrow$ метилизопропилбициклогексан.

Следовательно, превращения стереоизомерных 3,4-эпоксикаранов под действием уксусного ангидрида различаются по типу перегруппировок. В случае α -3,4-эпоксикарана⁽⁴⁾ наблюдается перегруппировка типа аллильной перегруппировки 1,3-дienesовых систем; для β -3,4-эпоксикарана характерна перегруппировка каран $\rightarrow$ метилизопропилбициклогексан. Рассмотрение структур карановых соединений, которые в той или иной мере претерпевают эту перегруппировку^(7, 16), позволяет сделать заключение, что условием ее является β -ориентация (цис-положение относительно циклопропанового кольца) участвующей в реакции связи C_3-X . Кроме того, в отличие от α -изомера β -3,4-эпоксикарану свойственно цис-раскрытие окисного кольца в реакции электрофильного присоединения⁽¹⁷⁾. Это свойство впервые наблюдалось именно на примере образования диацетата цис-диола X в данной реакции.

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

Поступило
27 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Kuczyński, K. Marks, *Roczn. Chem.*, **43**, 943 (1969). ² Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, *ДАН*, **195**, 559 (1970). ³ Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, *ЖОХ*, **24**, 1250 (1954). ⁴ Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, И. П. Поводырева, *ДАН*, **159**, 827 (1964). ⁵ З. Г. Исаева, Г. А. Бакалейник, *ДАН*, **176**, 1310 (1967). ⁶ K. Gollnick, S. Schroeter et al., *Ann.*, **687**, 14 (1965). ⁷ З. Г. Исаева, В. А. Шайхутдинов, Б. А. Арбузов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1154. ⁸ H. S. Brown, Ch. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2952 (1961). ⁹ P. J. Korr, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4926 (1966). ¹⁰ Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1925. ¹¹ З. Г. Исаева, Докторская диссертация, Казань, 1967, стр. 341. ¹² Б. А. Арбузов, В. А. Шайхутдинов, З. Г. Исаева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 2226. ¹³ L. Chabudzinski, H. Kuczyński, *Roczn. Chem.*, **36**, 1173 (1962). ¹⁴ Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 1680. ¹⁵ A. Rosovsky, *Heterocyclic Compounds with Three and Fourmembered Rings*, Part 1, N. Y., 1964, p. 230. ¹⁶ Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 388. ¹⁷ З. Г. Исаева, Э. Х. Казакова, Р. Р. Дьяконова, Сборник по некоторым проблемам органической и физической химии, Казань, 1972, стр. 40.

* Аутентичные образцы синтезированы ацетилизацией соответствующих диолов.

** 1,8% составляют неидентифицированные пять продуктов.