

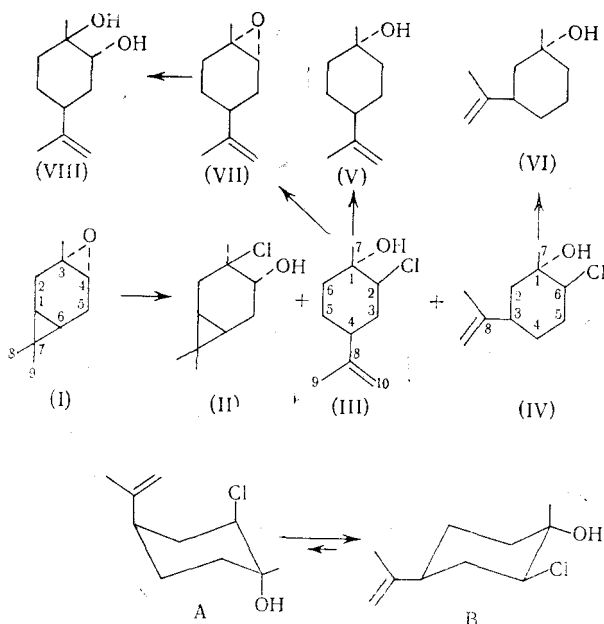
Академик Б. А. АРБУЗОВ, З. Г. ИСАЕВА, Г. Ш. БИГБУЛОВА,  
Н. И. СЕМАХИНА

# О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $\alpha$ -3,4-ЭПОКСИКАРАНА С ХЛОРОВОДОРОДОМ

При изучении взаимодействия изомерных 3,4-эпоксикаранов с HCl было найдено, что  $\beta$ -3,4-эпоксикаран дает 4 $\alpha$ -хлор-каран-3 $\beta$ -ол — продукт раскрытия окисного цикла у C<sub>4</sub>-атома: из  $\alpha$ -3,4-эпоксикарана образуется каренхлоргидрин — продукт раскрытия окисного цикла у C<sub>3</sub>-атома и хлоргидрин (т. пл. 52–53°) не карановой структуры <sup>(1)</sup>. Установление структуры последнего и выяснение пути его образования было целью данной работы \*. Более детальное исследование продукта не карановой структуры показало, что он не является индивидуальным, а представляет собой смесь двух хлоргидринов. Многократной перекристаллизацией этой смеси из петролейного эфира выделен один из них с т. пл. 61–62°.

В и.-к. спектре этого хлоргидрина имеются полосы поглощения 720, 760, 780 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-Cl}$ ), 1140, 1160 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-O}$  третичных спиртов) и 1645, 3080, 890 см<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>=C-группировки). Спектры п.м.р. ( $\delta$ , м.д.): 1,21 (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 1,66 (3H, 9-CH<sub>3</sub>), мультиплет с центром 3,93 (1H, —CHCl), 4,7 (2H, 10-CH<sub>2</sub>).

При восстановлении LiAlH<sub>4</sub> в эфире хлоргидрин дает цис-*n*-ментен-8-ол-1 (V) (т. пл. 34–35°; *n*-нитробензоат, т. пл. 67–68°) <sup>(2)</sup>, а под действием водно-метанольного раствора щелочи превращается в цис-1,2-эпоксид-*n*-ментен-8 (VII); последний при гидратации в кислой среде дает (–)-дио́л (VIII) с т. пл. 69–70° <sup>(3)</sup>. Из этих данных следует, что хлоргидрин с т. пл. 61–62° имеет структуру 2-хлор-цис-*n*-ментен-8-ола-1 (III).



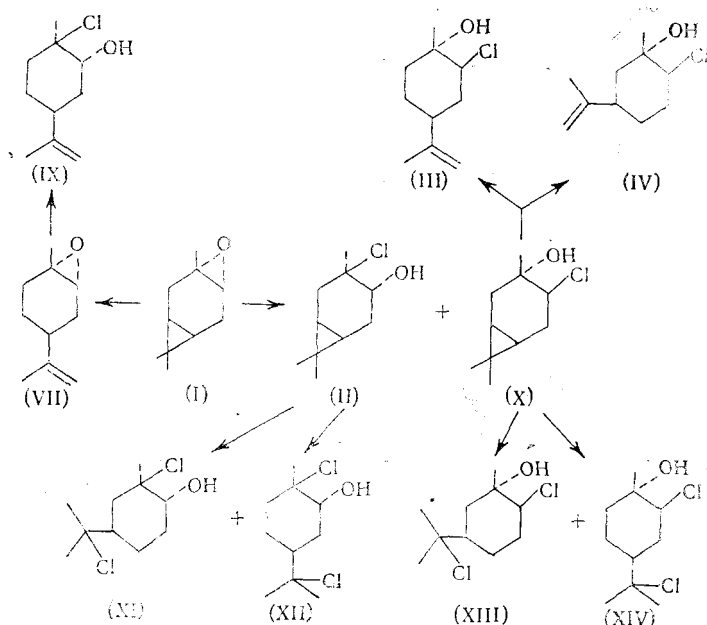
\* В прежних работах мы использовали нумерацию углеродных атомов карановой системы

в данной работе используется нумерация в соответствии с общепринятой номенклатурой IUPAC.

В и.к. спектре разбавленного раствора в  $\text{CCl}_4$  (0,001 M) наблюдается интенсивная полоса поглощения связанного гидроксила при  $3587 \text{ см}^{-1}$  и свободного гидроксила при  $3612 \text{ см}^{-1}$  слабой интенсивности ( $\Delta\nu 25 \text{ см}^{-1}$ ). Наличие в и.к. спектре полос свободной и участвующей в образовании водородной связи OH-групп свидетельствует о существовании III в виде двух конформеров А и В с аксиальной и экваториальной ориентацией связи C—Cl и C—OH. Из соотношения интенсивностей полос видно, что конформационное равновесие смещается к форме В (<sup>4</sup>). Второй моноциклический хлоргидрин, который приписывается к III, выделить в индивидуальном состоянии не удалось. Однако на основании превращения смеси двух хлоргидринов (т. пл.  $52-53^\circ$ ) при восстановлении  $\text{LiAlH}_4$  в соответствующие спирты V и цис-*m*-ментен-8-ол-1 (VI) (т. пл.  $47-48^\circ$ ; 3,5-динитробензоат, т. пл.  $143,5-144,5^\circ$ ) (<sup>5</sup>) второму хлоргидрину следует приписать структуру IV. Спирты V и VI выделялись хроматографированием в тонком слое силикагеля.

Таким образом, при действии хлороводорода на  $\alpha$ -3,4-эпоксикаран (пропускание HCl в эфирный раствор  $\alpha$ -3,4-эпоксикарана) нами выделены хлоргидрин каранового ряда II в результате раскрытия окисного кольца у  $\text{C}_3$ -атома и моноциклические хлоргидрины III и IV. По данным тонкослойной хроматографии, в этой реакции, кроме хлоргидринов III и IV, образуются в незначительных количествах еще по крайней мере два моноциклических продукта, имеющие близкие значения  $R_f$  с III и IV. Можно предположить, что они являются предельными дихлоргидринами (XIII, XIV) или непредельными хлоргидринами, изомерными III и IV по положению функциональных групп.

Для образования хлоргидринов III и IV возможны два пути: 1) первоначальное раскрытие окисного цикла с образованием хлоргидрина X и изомеризация последнего с раскрытием циклопропанового кольца по  $\text{C}_1 - \text{C}_7$  и  $\text{C}_6 - \text{C}_7$ -связям; 2) первоначальная изомеризация  $\alpha$ -3,4-эпоксикарана в эпоксид VII и присоединение HCl по окисному циклу. Однако второй путь нам представляется менее вероятным, поскольку известно, что эпоксид VII при взаимодействии с HCl дает изомерный хлоргидрин IX со вторичной OH-группой, т. е. окисное кольцо раскрывается у третичного C-атома (<sup>2</sup>).



С целью выяснения пути образования III и IV мы осуществили реакцию взаимодействия  $\alpha$ -3,4-эпоксикарана с HCl постадийно: сначала действовали на  $\alpha$ -3,4-эпоксикаран эфирным раствором HCl при температуре 5–10° и затем в реакционную смесь пропускали газообразный HCl. На первой стадии из  $\alpha$ -3,4-эпоксикарана образуются два изомерных хлоргидрина II и 4 $\beta$ -хлор-каран-3 $\alpha$ -ол (X), которые были разделены хроматографированием на силикагеле. Хлоргидрин X имеет следующие константы: т. кип. 94–97°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4978,  $d_4^{20}$  1,076,  $[\alpha]_D + 63,1^\circ$ .

Найдено %: C 63,71; H 9,06; Cl 18,83

$C_{17}H_{17}OCl$ . Вычислено %: C 63,66; H 9,02; Cl 18,84

3,5-Динитробензоат, т. пл. 90–91°

Найдено %: N 7,50  $C_{17}H_{15}O_6N_2Cl$ . Вычислено %: N 7,32

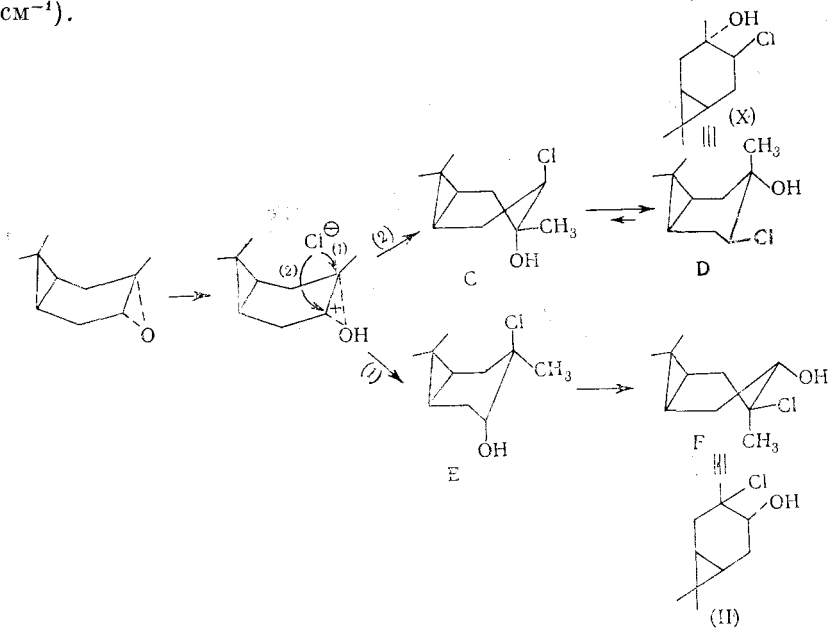
В и.-к. спектре хлоргидрина X есть полосы поглощения 630, 645 ( $\nu_{C-Cl}$ ) и 1120, 1145  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C-O}$  третичных спиртов). Спектр п.м.р. ( $\delta$ , м.д.): 1.0 и 1.03 (6H, 8- и 9- $CH_3$ ), 1,23 (3H, 10- $CH_3$ ), мультиплет с центром 3,6 (1H,  $>CHCl$ ).

Под действием водно-метанольного раствора щелочи X превращается в исходный  $\alpha$ -3,4-эпоксикаран 1, что указывает на транс-расположение заместителей.

При пропускании газообразного HCl в эфирный раствор смеси хлоргидринов II и X, хлоргидрин X примерно через 30 мин. переходит в моноциклические продукты в результате раскрытия циклопропанового кольца, о чем свидетельствуют данные тонкослойной хроматографии и появление в и.-к. спектре после поглощения, характерных для  $CH_2-C$ -группировки

( $\nu_{C=C}$  1645,  $\nu_{C-H}$  3080,  $\delta_{C-H}$  890  $cm^{-1}$ ). II оказался более устойчивым к действию HCl.

Различную реакционную способность хлоргидринов II и X к действию HCl можно объяснить, исходя из их предпочтительных конформаций. Ранее было показано, что хлоргидрин II существует преимущественно в конформации F с диэкваториальным расположением функциональных групп. Из и.-к. спектра разбавленного раствора X в  $CCl_4$  следует, что этот хлоргидрин представляет собой смесь конформеров C и D с преобладанием последнего (наличие интенсивной полосы связанной OH-группы при 3587  $cm^{-1}$  и сравнительно слабой полосы свободной OH-группы при 3605  $cm^{-1}$ ).



О существовании X в виде двух конформеров C и D говорит также наличие полос поглощения, характерных для аксиальной и экваториальной C—Cl- (630, 645 см<sup>-1</sup>) и C—O- (1120, 1145 см<sup>-1</sup>) связей. Сравнивая предпочтительные конформации F и D хлоргидринов II и X можно видеть, что X менее стабилен, вследствие сильного пространственного взаимодействия метильных групп (10-CH<sub>3</sub> и 8-CH<sub>3</sub>) в предпочтительной конформации D по сравнению с таковой II-го, и последняя стремится перейти в более благоприятную конформацию кресла в ходе раскрытия циклопропанового кольца.

Итак, при взаимодействии α-3,4-эпоксикарана с газообразным HCl нами выделены неопредельные моноциклические хлоргидрины — продукты раскрытия окисного и изомеризации циклопропанового кольца.

Согласно данным (<sup>6-10</sup>), при взаимодействии 3-карена, каранов-4, цис- и транс-каранов с галогеноводородами в различных условиях (температура, растворитель, продолжительность реакции) в большинстве случаев наблюдается присоединение HHal по циклопропановому кольцу с образованием продуктов *m*- и *n*-ряда.

Мы нашли, что длительное воздействие (9 час.) газообразного HCl на смесь II и X при 3–5° также приводит к продукту присоединения HCl по циклопропановому кольцу (т. пл. 65–75°, петролейный эфир), который представляет собой смесь четырех дихлоргидринов XI, XII, XIII и XIV (данные тонкослойной хроматографии).

Найдено %: C 53,59; H 8,34; Cl 31,57  
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>OCl<sub>2</sub>. Вычислено %: C 53,33; H 8,00; Cl 31,56

Таким образом, взаимодействие α-3,4-эпоксикарана с HCl протекает по двум механизмам S<sub>N</sub>2' и S<sub>N</sub>2 с раскрытием окисного цикла у C<sub>3</sub>- и C<sub>4</sub>-атома и первоначальным образованием каренхлоргидринов II и X соответственно. Последний легко претерпевает изомеризацию в моноциклические хлоргидрины с раскрытием циклопропанового кольца. В определенных условиях реакции наблюдается присоединение HCl по циклопропановому кольцу хлоргидринов, которое приводит к производным *n*- и *m*-ментанового ряда.

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

Поступило  
12 VII 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Арбузов, Э. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, ДАН, **195**, 599 (1970).
- <sup>2</sup> R. Wylde, J. M. Teulon, Bull. Soc. chim. France, **1970**, 758. <sup>3</sup> E. E. Royals, J. C. Leffingwell, J. Org. Chem., **31**, 1937 (1966).
- <sup>4</sup> Э. Илиел, Н. Аллинжер и др., Конформационный анализ, М., 1969, стр. 184. <sup>5</sup> K. Gollnick, G. Schade, Lieb. Ann., **721**, 133 (1969).
- <sup>6</sup> В. Н. Крестинский, С. Малевская, ЖПХ, **12**, 878 (1939).
- <sup>7</sup> L. Borowiecki, W. Zacharewicz, J. Przystupa, Roszn. Chem., **38**, 87, 1505 (1964).
- <sup>8</sup> L. Borowiecki, Roczn. Chem., **39**, 39, 107 (1965).
- <sup>9</sup> И. И. Бардышев, Э. Ф. Буйнова, И. В. Протачик, Журн. орг. хим., **7**, 2307 (1971).
- <sup>10</sup> F. Fringuelli, A. Taticchi, J. Chem. Soc. C, **1971**, 297.