

УДК 547.31:544.63:538.27

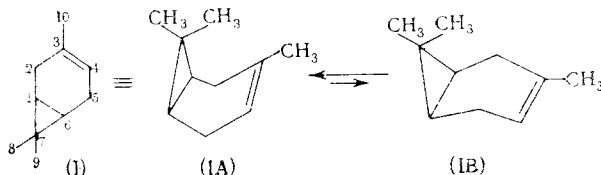
ХИМИЯ

Э. Х. КАЗАКОВА, З. Г. ИСАЕВА, Ш. С. БИКЕЕВ

СТЕРЕОХИМИЯ ЭПОКСИДАЦИИ 3-МЕТИЛБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТЕНА-3

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 8 VII 1975)

Известно, что реакции электрофильного присоединения к 3-карпену (I) протекают стереоспецифично с атакой двойной связи в транс-положение по отношению к циклопропановому кольцу (¹). Такая стереонаправленность объясняется экранирующим влиянием 8-CH₃-группы на циклопропановом кольце, препятствующей подходу реагента к двойной связи со стороны этого трехчленного цикла. В связи с этим представляло интерес изучить стереохимию эпексидации родственного бициклического углеводорода, 3-метилбицикло[4.1.0]гептена-3 (II), так же как 3-карен (²) существующего в конформации син-ванны (IIA) с эндо-ориентацией циклопропанового кольца (³). Можно было ожидать, что при эпексидации II атака двойной связи в транс-положение к трехчленному циклу будет предпочтительной, поскольку циклопропановое кольцо создает определенные пространственные затруднения с «эндо»-стороны.



Действительно, при эпексидации II, синтезированного по методу (⁴), надуксусной кислотой в хлористом метиле (⁵) образуются оба стереоизомерных 3,4-эпокси-3-метилбицикло[4.1.0]гептана в соотношении 2,5:1 (г.ж.х.), которым, по приведенным выше соображениям, можно приписать транс (III)- и цис (IV)-конфигурации, соответственно. Константы эпоксидов III и IV приведены в табл. 1.

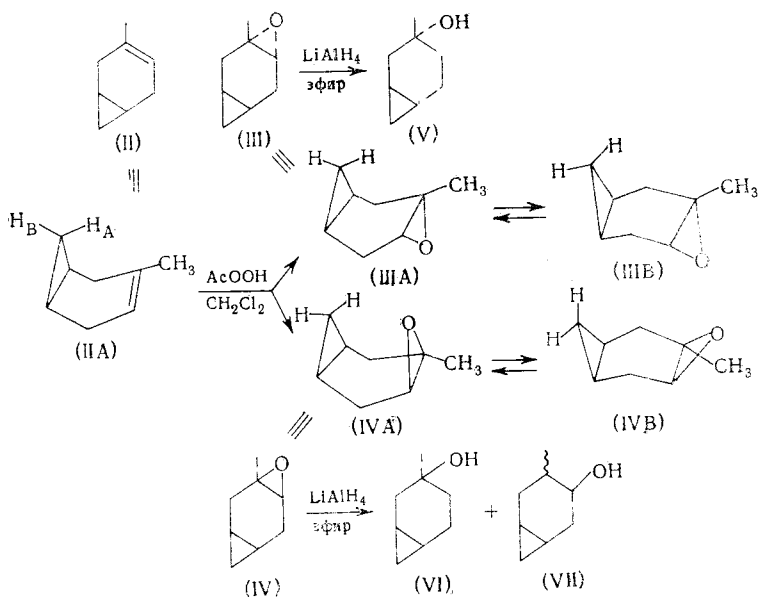
В и.-к. спектрах эпоксидов III и IV присутствуют полосы поглощения окисного кольца (825 и 865 см⁻¹ соответственно).

В п.м.р. спектрах изомеров III и IV эпоксидный фрагмент характеризуется присутствием сигналов метиновых протонов и метильных групп

Таблица 1

Соединение	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n _D ²⁰	C	H	Формула	Химические сдвиги δ, м.д.					
						CH ₃	H ^A	H ^B	H ^C	H ^{D,E}	H ^{F,G}
III	59–60 (16)	1,4688	77,82 77,42	9,34 9,67	C ₈ H ₁₂ O	1,22	–0,45	0,71	2,65	0,71	2,00
IV	59–60 (16)	1,4535	77,61 77,42	9,52 9,52	C ₈ H ₁₂ O	1,19	0,75	0,22	2,66	0,75	

Примечание. Здесь и в табл. 2 значения над чертой — найдено, под чертой — вычислено (%).



(табл. 1). Три протона циклопропанового кольца имеют незначительные различия в химических сдвигах, а четвертый протон в обоих спектрах сдвинут в сторону сильного поля. Это могут быть сигналы протона H^A либо H^B . В спектре эпоксида, образующегося в меньшем количестве (IV), мультиплет в сильном поле δ 0,22 м.д. с шириной на полувысоте ($W_{1/2}$) 24 гц представляет собой дублет триплетов с константами спин-спинового взаимодействия $^2J_{\text{геом}}=9$ гц и $^3J_{\text{вин}}=9$ гц. В спектре второго изомера (III) мультиплет $\delta - 0,45$ м.д. имеет $W_{1/2}=9$ гц.

В случае циклопропановых производных вицинальные константы спин-спинового взаимодействия для цис-протонов больше, чем для транс (⁶). Следовательно, в спектре эпоксида IV мультиплет с δ 0,22 м.д. относится к экзо-протону (H^B), а мультиплет с $\delta - 0,45$ м.д. к эндо-протону (H^A). Причина такого различия в положении сигналов становится ясной при рассмотрении анизотропного влияния эпоксидного цикла, которое обуславливает парамагнитный сдвиг сигналов протонов, находящихся вблизи атомов кислорода и диамагнитный сдвиг вблизи C—C-связей цикла (^{1b}).

В транс-эпоксиде (III) H^A , расположенный над остовом C—C-связей должен быть более экранирован, чем H^B , как это наблюдается в спектре

Таблица 2

Соединение	Константы	3,5-динитробензоат, т. пл., °C	C	H	N	И.-к. спектр, см ⁻¹	Химические сдвиги δ , м.д.				
							CH ₃	H ^A	H ^{1,6}	H ^A	H ^B
V	n_D^{20} 1,0862 Т. кип. 37°/2 мм рт. ст.	130—131	$\frac{56,61}{56,26}$	$\frac{4,70}{5,00}$	$\frac{9,06}{8,75}$	ν_{OH} 3385 $\delta_{\text{C-O}}$ 1140	1,10		0,35	0,35	-0,15
VI	Т. пл. 5°	108—109	$\frac{56,42}{56,26}$	$\frac{4,90}{5,00}$	$\frac{9,36}{8,75}$	ν_{OH} 3385 $\delta_{\text{C-O}}$ 1130	1,11		0,5	0,15	0,5
C ₁₅ H ₁₆ O ₆ N ₂											
VII						ν_{OH} 3410 $\delta_{\text{C-O}}$ 1010	0,91	3,65	0,35	0,35	0,35

эпоксида, образующегося в большем количестве. В дис-эпоксиде (IV) анизотропный эффект эпоксидного цикла должен привести к уменьшению различия в химических сдвигах протонов экзо (H^B) и эндо (H^A), вплоть до инверсии их, что и наблюдается в спектре эпоксида, образующегося в меньшем количестве.

Конфигурационные отнесения изомерных эпоксидов подтверждаются данными о химических сдвигах, индуцированных лантанидным сдвигающим реагентом (л.с.р.), $Eu(fod)_3$. При анализе концентрационной зависимости псевдоконтактных сдвигов (рис. 1) в спектрах исследованных эпоксидов найдено, что 1) мультиплет с δ 0,22 м.д. ($H_{экзо}^B$) в спектре IV смещается незначительно ($\Delta Eu = 0,30$ м.д.), тогда как сигнал с $\delta -0,45$ м.д.

($H_{эндо}^A$) в спектре III испытывает значительное влияние л.с.р. ($\Delta Eu = 0,97$ м.д.); 2) в спектре III сигнал с $\delta 0,7$ м.д., соответствующий H^1 и H^6 , испытывает заметное псевдоконтактное смещение, в то время как в спектре IV этот сигнал практически не смещается; 3) в спектре III больше влияние лантанидного сдвигающего реагента на экваториальные протоны H^2 и H^5 , тогда как в спектре IV более смещены аксиальные протоны H^2 и H^5 .

График на рис. 1 наглядно показывает, что влияние л.с.р. на спектр IV при том же значении $\rho = [\text{л.с.р.}]/[\text{субстрат}]$ сильнее, чем на спектр III. Проведенное ранее изучение п.м.р. спектров транс- и дис-эпоксикаранов (7) показало, что влияние л.с.р. на спектр дис-изомера значительно больше, поэтому можно утверждать, что эпоксиду, образующемуся в меньшем количестве, соответствует структура дис-3,4-эпокси-3-метилбицикло[4.1.0]гептана (IV).

Для 3,4-эпоксикаранов заключение о конформационном равновесии было сделано при рассмотрении характера расщепления сигнала метинового протона в п.м.р. спектре (8). Основываясь на структурной аналогии эпоксидов 3-карена (VIII), (IX) и 3-метилбицикло[4.1.0]гептена-3 (III), (IV), также можно сделать суждение о таком равновесии.

Резонансный сигнал метинового протона в спектрах транс-эпоксидов 3-карена (VIII) и 3-метилбицикло[4.1.0]гептена-3 (III) одинаков и имеет вид триплета ($W_{1/2} = 5$ гц). Это возможно при наличии конформационного равновесия ($VIII A \rightleftharpoons VIII B$) и, соответственно ($III A \rightleftharpoons III B$) (18, 7).

Формы резонансного сигнала метинового протона у дис-эпоксидов 3-карена (IX) и 3-метилбицикло[4.1.0]гептена-3 (IV) различны. В случае дис-3,4-эпоксикарана (IX) он проявляется в виде дублета ($^3J_{вин} = 5$ гц), что характерно для конформации анти-ванны (IX B). В случае эпоксида IV сигнал имеет вид триплета ($W_{1/2} = 5$ гц). Такой характер расщепления обусловливается так же, как и для транс-эпоксида (III), наличием конформационного равновесия ($IV A \rightleftharpoons IV B$).

Химические превращения эпоксидов согласуются с их конфигурационным отнесением. В реакции гидрогенолиза $LiAlH_4$ в эфире из III образуется третичный спирт V, из IV третичный спирт VI и в небольшом количестве второй продукт (соотношение их 3,5 : 1, г.ж.х.), для которого на основании и.к. и п.м.р. спектров предлагается структура VII. Константы полученных спиртов приведены в табл. 2.

Таким образом, на основании изложенных выше данных можно сделать

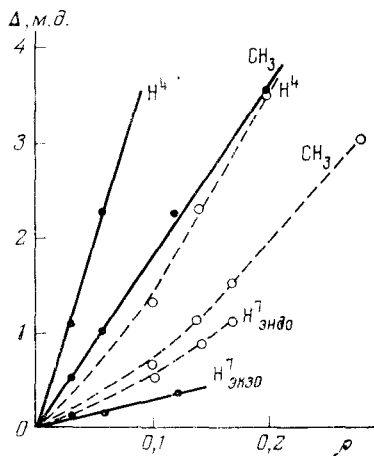


Рис. 1. Зависимость индуцированных $Eu(fod)_3$ сдвигов в спектрах эпоксидов (III) (светлые точки) и (IV) (черные) от молярного отношения $\rho = [\text{л.с.р.}]/[\text{субстрат}]$

вывод, что отсутствие гем-диметильной группировки на циклопропановом кольце в системе бицикло[4.1.0]гептена-3 обуславливает нестереоспецифичное протекание реакции эпексидации и изменение конформационного равновесия цис-3,4-эпокси-3-метилбицикло[4.1.0]гептана (IV) по сравнению с цис-3,4-эпоксикараном (IX), сдвигая его в сторону син-ван-ны (IV A).

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

Поступило
1 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ а) *H. Kuczynski, Z. Chabudzinski, Roczn. Chem.*, v. 35, 227 (1961); v. 34, 177 (1960); б) *P. Kropp, J. Am. Chem. Soc.*, v. 88, 4926 (1966); в) *H. Brown, A. Suzuki, ibid.*, v. 89, 1933 (1967). ² *S. P. Acharia, Tetrahedron Letters*, 1966, 4112. ³ *В. А. Бреус*, Автореф. канд. дисс., Казань, 1975. ⁴ *В. В. Племенков, В. А. Бреус*, Журн. орг. хим., т. 8, 1656 (1974). ⁵ *M. Korach, D. R. Nielsen, W. H. Rideout, J. Am. Chem. Soc.*, v. 82, 4328 (1960). ⁶ *J. D. Graham, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc.*, v. 84, 2249 (1962); *D. J. Patel, M. E. H. Howden, J. Am. Chem. Soc.*, v. 85, 3218 (1963); *D. Seyferth, H. Yamazaki, D. L. Alleston, J. Org. Chem.*, v. 28, 703 (1963); *H. Ishitobi, H. Tanida et al., Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 44, 2993 (1971). ⁷ *В. А. Арбузов, Ю. Ю. Самигов, Ш. С. Бикеев*, ДАН, т. 216, 550 (1974). ⁸ *В. А. Арбузов, Ю. Ю. Самигов и др.*, ДАН, т. 184, 341 (1969).