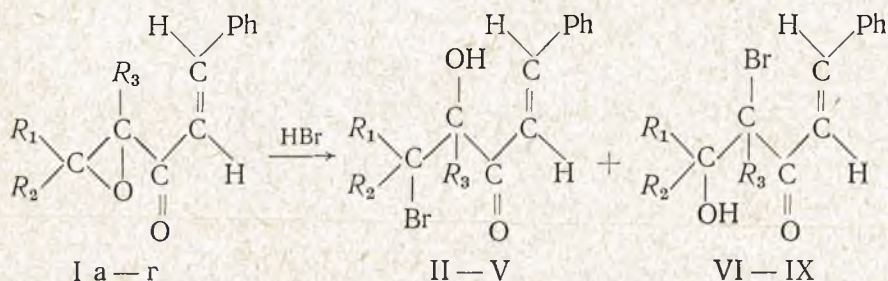


РЕГИОНАПРАВЛЕННОСТЬ РЕАКЦИИ ЦИННАМОИЛОКСИРАНОВ С БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Структурная и стереохимическая направленность раскрытия эпоксидного цикла α , β -эпоксикетонов в реакциях с нуклеофильными реагентами рассмотрена в работах [1—3]. На основании многочисленных экспериментальных данных сделан вывод, что направление атаки нуклеофила как в реакциях эпоксикетонов с собственно нуклеофильными реагентами, так и в катализируемых кислотами реакциях раскрытия, определяется структурой окиси, природой реагента, а также условиями проведения реакции. Учет этого комплекса факторов делает затруднительным предсказание направления раскрытия эпоксидного кольца в ряду конкретных соединений. С целью выяснения влияния замещения и условий реакции на направление раскрытия эпоксидного кольца циннамоилоксиранов в настоящей работе изучена реакция их с бромистоводородной кислотой.

Установлено, что реакция циннамоилоксиранов I а—г с бромистоводородной кислотой в растворе уксусной кислоты приводит к преимущественному или исключительному образованию продуктов β -раскрытия эпоксидного цикла — 1-бром-2-гидрокси-4-пентен-3-онам II, III или 2-бром-3-гидрокси-5-гексен-4-онам IV, V:



I а, II, IV $R_1=R_2=R_3=H$; I б, III, VII $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$; I в, IV, VIII $R_1=R_3=CH_3$, $R_2=H$; I г, V, IX $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$.

При проведении реакции в диметилформамиде (ДМФА) соотношение продуктов реакции в общем изменяется в сторону увеличения содержания продуктов α -раскрытия — 2-бром-1-гидрокси-4-пентен-3-онов VI, VII и 3-бром-2-гидрокси-5-гексен-4-онов VIII, IX.

Состав и строение соединений II—IX подтверждены данными элементного анализа и спектрально. α -Бромкетоны VI—IX быстро дают положительную реакцию с йодидом калия в уксусной кислоте в отличие от β -бромкетонов II—V. Спектры ПМР соединений II—V также существенно отличаются от спектров ПМР соединений VI—IX. Сигналы протонов R_1 , R_2 , R_3 , находящихся у атома углерода, связанного с бромом, проявляются в более слабом поле по сравнению с сигналами этих же протонов в соответствующих региоизомерах (табл. 1).

Соотношение продуктов реакции II—V и VI—IX, определенное из спектров ПМР реакционной смеси, представлено в табл. 2. Анализ соотношений региоизомерных бромгидринов II—V, VI—IX, полученных в различных растворителях, свидетельствует о протекании реакции в электрофильной среде (CH_3COOH) через переходное состояние, близкое S_N1 , а в полярном апротонном растворителе — S_N2 . Очевидно, что в уксусной кислоте, где нуклеофил сильно сольватирован, разрыв связи C—O оксиранового цикла преобладает над образованием связи C—нуклеофил и более стабильный карбений-катион образуется при β -раскрытии эпоксидного кольца. Напротив, в ДМФА несольватированный бромид-анион преимущественно атакует более электрофильный α -углеродный атом

Таблица 1

Физико-химические и спектральные характеристики соединений II — IX

Номер соединения	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Спектр ПМР, δ м. д., КССВ J, Гц
	C	H	Br		C	H	Br	
II	51,72	4,30	31,28	$C_{11}H_{11}BrO_2$	51,78	4,35	31,32	3,36м(Н); 3,86м(2Н); 4,46дд(Н, J 5,0, 6,0); 6,82д, 7,50д(2Н, J 16,0) 7,25м(5Н)
III	53,46	4,82	29,64	$C_{12}H_{13}BrO_2$	53,55	4,88	29,69	1,40с(3Н); 3,36д, 3,56д(2Н, J 11,0); 3,50с(Н); 6,98д, 7,58д(2Н, J 16,0); 7,24м(5Н)
IV	55,04	5,26	28,20	$C_{13}H_{15}BrO_2$	55,13	5,35	28,22	1,40с(3Н); 1,50д(3Н, J 7,0); 3,22с(Н); 4,30к(Н, J 7,0); 7,16д, 7,50д(2Н, J 16,0); 7,36с(5Н)
V	55,09	5,37	28,19	$C_{13}H_{15}BrO_2$	55,13	5,35	28,22	1,60с(3Н); 1,80с(3Н); 3,62д(Н, J 5,0); 4,24д(Н, J 5,0); 7,14д, 7,56д(2Н, J 16,0); 7,28м(5Н)
VI	51,67	4,32	31,33	$C_{11}H_{11}BrO_2$	51,78	4,35	31,32	3,75м(2Н); 3,85с(Н); 4,50м(Н); 6,80д, 7,50д(2Н, J 16,0); 7,25м(5Н)
VII	53,49	4,80	29,61	$C_{12}H_{13}BrO_2$	53,55	4,88	29,69	1,83с(3Н); 3,60д, 3,70д(2Н, J 12,0); 3,65с(Н); 7,02д, 7,50д(2Н, J 16,0); 7,24м(5Н)
VIII	55,12	5,38	28,19	$C_{13}H_{15}BrO_2$	55,13	5,35	28,22	1,27д(3Н, J 7,0); 1,78с(3Н); 2,34д(Н, J 5,0); 4,26дд(Н, J 7,0, 5,0); 7,15д, 7,50д(2Н, J 16,0); 7,36с(5Н)
IX	55,16	5,31	28,16	$C_{13}H_{15}BrO_2$	55,13	5,35	28,22	1,30с(6Н); 3,44с(Н); 4,34с(Н); 6,96д, 7,52д(2Н, J 16,0); 7,28м(5Н)

Соотношение региоизомеров II—V и VI—IX
в реакции циннаоиоксиранов I а—г
с бромистоводородной кислотой
в уксусной кислоте и диметилформамиде

Растворитель	Цинна- оиокси- ран	Выход, %	
		β -раскрытие II—V	α -раскрытие VI—IX
		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{R}_2 \quad \text{Br} \quad \text{R}_3 \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{R}_2 \quad \text{OH} \quad \text{R}_3 \quad \text{O} \end{array}$
CH ₃ COOH	I а	56	28
	I б	90	—
	I в	66	25
	I г	68	15
ДМФА	I а	—	85
	I б	80	10
	I в	28	66
	I г	22	65

активированного эпоксицикла, что ведет к продуктам α -раскрытия V—IX. Исключение составляет соединение I б, где разница в стерических препятствиях, возникающих при подходе нуклеофила к α - или β -углеродному атому эпоксицикла столь существенна, что преобладающей становится β -атака.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР веществ измерены на спектрометре Tesla BS 467 А в четыреххлористом углероде, внутренний эталон — ТМС.

Соединения I а—г синтезированы по методике, описанной в работе [4].

Реакция циннаоиоксиранов I а—г с бромистоводородной кислотой в уксусной кислоте или ДМФА. В 10 мл уксусной кислоты или ДМФА растворяют 0,01 моль циннаоиоксирана I а—г и медленно при перемешивании по каплям прибавляют 2,5 мл (0,02 моль) 47 %-ной бромистоводородной кислоты. За ходом реакции следят с помощью ТСХ. В уксусной кислоте при температуре 18—20 °С исходный оксиран I а—г исчезает в течение 5—20 мин, в ДМФА реакция идет 1—20 ч. По окончании реакции реакцию смесь разбавляют 10-кратным объемом воды, подщелачивают раствором соды и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия. После удаления эфира региоизомеры II—V и VI—IX разделяют с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Элюент — эфир — гексан 1 : 1. α -Бромкетоны V—IX обладают меньшей хроматографической подвижностью. Синтезированные соединения II—IX представляют собой светло-желтые маслообразные продукты; выход соединений II—IX представлен в табл. 2.

Список литературы

1. Iizuka T. // J. Synth. Org., Chem. Jap.—1973.—V. 31.—№ 4.—P. 271.
2. Семенова С. Н., Караван В. С. // Вопросы физической органической химии.—Л.—1980.—Вып. 1.—С. 3.
3. Камерницкий А. В., Турута А. М. // Успехи химии.—1982.—Т. 51.—Вып. 9.—С. 1516.
4. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я. // ЖОрХ.—1971.—Т. 7.—№ 1.—С. 73.