

УДК 547.599+547.254.

ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ 1-ЭКЗО, ЭНДО-9-ДИМЕТИЛБРЕКС-4-ЕНОВ И БРЕКСА-4,8-ДИЕНА

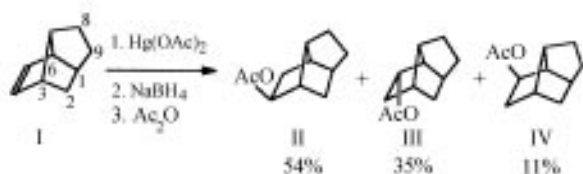
А.В. Хорошутин, М.И. Бровко, А.А. Бобылева, Т.И. Пехк, С.Н. Анфилогова, Н.А. Беликова

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Оксимеркурирование-демеркурирование брексадиена в сухом ТГФ и смеси ТГФ–вода протекает регио- и стереоспецифично с образованием брекс-8-ен-экзо-4-ола или его ацетата. При увеличении количества ацетата ртути и времени реакции образуется смесь диацетатов, из которой выделен экзо-4, экзо-9-диацетоксибрексан. Оксимеркурирование 1,9-диметилбрекс-4-енов в обеих средах приводит к смеси 1,9-диметилбрексан-экзо-4- и экзо-5-олов в соотношении 4:1.

Присоединение солей ртути по двойной углерод–углеродной связи в отличие от многих других электрофильных реакций, как правило, не сопровождается скелетными перегруппировками. Последние отмечены лишь для ряда напряженных бициклоалкенов [1–3] и в отдельных случаях для ненапряженных структур [4].

Ранее особое внимание уделяли изучению оксимеркурирования (ОМ) норборнена и его замещенных [5–7]. В то же время поведение в этой реакции более сложных аналогов норборнена, например брексена I, было исследовано лишь в одной работе [8], где было показано, что в сухом ТГФ из I образуется смесь трех регио- и стереоизомерных ацетатов II–IV с исходной структурой.

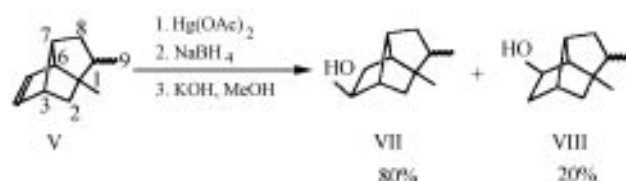


В настоящей работе изучено присоединение ацетата ртути в различных по полярности средах к 1-экзо, эндо-9-диметилбрекс-4-енам (V) и брекса-4,8-диену (VI) с целью выявления влияния строения субстрата и условий реакции на характер и направление превращений.

Углеводороды V получали путем дегидроиодирования соответствующих иодидов. Синтез последних, а также методика получения диена VI, разработанная нами ранее, описаны в работах [9] и [10] соответственно.

Оксимеркурирование углеводородов V проводили как в абсолютном ТГФ, так и в системе ТГФ:вода (1:1). Для демеркурирования в обоих случаях использовали NaBH_4 . После проведения реакции в сухом ТГФ среди продуктов, по данным ГЖХ, присутствовали спирты, ацетаты и непрореагировавший исходный углеводород ($\approx 10\%$). Для упрощения идентификации продуктов общую смесь гидролизали, очистили возгонкой и анализировали метода-

ми ЯМР ^{13}C и ^1H и хроматомасс-спектрометрии. Оказалось, что основными продуктами реакции являются 1-экзо, эндо-9-диметилбрексан-экзо-4-олы (VII), содержание которых составило 80%. Кроме того, обнаружено 20% 1-экзо, эндо-9-диметилбрексан-экзо-5-олов (VIII) с иным положением ОН-группы, строение которых подтверждено использованием эталонных образцов спиртов.



Строение спиртов VII подтверждено хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений химических сдвигов ядер ^{13}C в ЯМР спектре (таблица). Расчет проводили по аддитивной схеме, используя данные для 1,9-диметилбрексанов [11] и брексан-экзо-4-ола [12].

Проведение ОМ в водном ТГФ не повлияло на регио- и стереонаправленность реакции. Основными продуктами также оказались спирты VII и VIII, их содержание составило 78 и 22% соответственно. Никаких изомеров с эндо-положением функциональных заместителей и в этом случае обнаружено не было.

Таким образом, регио- и стереонаправленность ОМ 1,9-диметилбрексенов V заметно отличается от таковой для незамещенного брексена I.

Анализируя данные работы [8], можно предположить, что при оксимеркурировании брексена I атака электрофила происходит практически в равной степени как по С-5, так и по С-4 углеродным атомам. Кроме того, наличие среди продуктов эндо-ацетата III свидетельствует о том, что наряду с экзо-цис-присоединением, приводящим к ацетатам II и IV, происходит и транс-присоединение. В

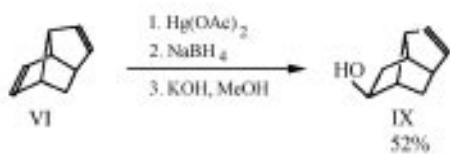
Химические сдвиги ядер ¹³C изученных соединений (δ, м.д. в сторону слабого поля от ТМС)*

Соединение	Порядковые номера атомов углерода									Боковая цепь			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	CO	OCO-CH ₃	1-CH ₃	9-CH ₃
1-эзо-9-Диметилбрек-сан-эзо-4-ол эзо-VII	45.7	38.3	49.2	76.7	33.6	44.9	44.7	31.1	43.4	-	-	15.5	18.9
1-эндо-9-Диметилбрек-сан-эзо-4-ол эндо-VIII	45.7	38.8	49.4	76.6	33.6	44.9	44.5	31.9	43.1	-	-	16.4	12.8
Брекс-8-ен-эзо-4-ол IX	43.5	28.6	40.5	77.3	33.5	58.8	48.7	130.5	137.1	-	-	-	-
эзо-эзо-4,9-Дицетоксид-брексан X	43.2	24.3	43.2	78.4	32.0	42.5	42.5	32.0	78.4	170.4	21.2	-	-
эзо-4-Ацетоксид-эзо-5-хлормеркурбрек-8-ен XIV	43.3	24.4	43.3	78.9	32.5	42.8	42.8	32.5	78.9	169.5	21.8	-	-
эзо-эзо-4,9-Дицетоксид-эзо-эзо-5,8-дихлор-меркурбрексан XV	45.5	29.6	39.9	84.0	53.7	63.2	50.4	129.0	138.7	-	-	-	-
эзо-эзо-2-Хлормеркур-эзо-3-ацетоксинорборнан XVI	45.9	24.2	45.9	82.0	53.0	48.5	48.5	53.0	82.0	169.6	21.7	-	-
	40.2	62.1	80.3	42.5	23.4	32.4	36.4	-	-	169.6	21.7	-	-
	41.5	56.8	81.0	43.4	24.3	31.2	36.6	-	-	-	-	-	-

* На верхней строке указаны измеренные, на нижней - рассчитанные значения химических сдвигов.

случае диметилбрексенов V, возможно вследствие индуктивного влияния метильных групп, присоединение электрофила оказывается более предпочтительным по С-5. В то же время стерические препятствия, создаваемые метильной группой у С-1, затрудняют *эндо*-атаку нуклеофила у С-5, что приводит к практически полному отсутствию среди продуктов соединений с *эндо*-ориентацией ОН-группы. Следует отметить, что при изучении превращений 1,9-диметил-5-брексылного катиона было отмечено, что образование *эндо*-5-замещенных происходит, но лишь в незначительной степени (5%) [13].

Оксимеркурирование диена VI проводили также в сухом ТГФ и в смеси ТГФ–вода (1:1 по объему). При соотношении углеводород:Hg(OAc)₂ = 1:1 и времени реакции 4 ч после восстановления ртуторганического соединения и гидролиза в обоих случаях получили в качестве единственного продукта брекс-8-эн-экто-4-ол (IX).



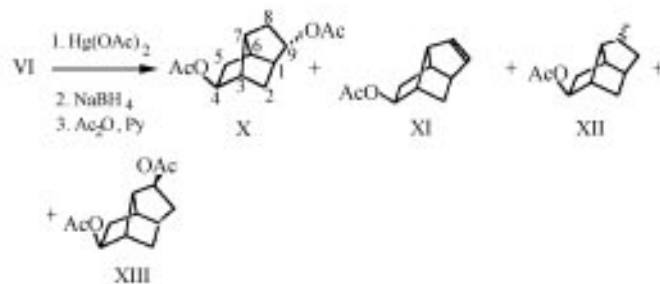
Строение спирта IX доказывали методом ЯМР ¹³C. Величины химических сдвигов, рассчитанные по аддитивной схеме для соединения IX, исходя из известных данных для брексана [10], брексена [10] и брексан-экто-4-ола [12], хорошо согласуются со спектром полученного продукта. Строение брексенола IX подтверждено также масс-спектрометрически.

Увеличение времени реакции и количества ацетата ртути при ОМ диена VI сопровождается образованием диацетатов. Так, использование двойного избытка ацетата ртути и проведение реакции в течение 8 ч с последующим демеркурированием и обработкой реакционной смеси уксусным ангидридом в пиридине привело к получению смеси, содержащей, по данным хромато-масс-спектрометрического анализа, 13% моноацетатов и 87% диацетатов. Из этой смеси перекристаллизацией из гексана с выходом 30% был выделен симметричный диацетат (X), строение которого было доказано методами ЯМР ¹³C, ¹H и элементным анализом. Величины химических сдвигов ядер ¹³C полученного диацетата X хорошо согласуются с рассчитанными по известному ацетату брексан-экто-4-олу [12] и брексану [10]. Экто-конфигурация заместителей при С-4 и С-9 подтверждается величинами констант спин-спинового взаимодействия:

$$J_{3,4} = J_{1,9} = 1.0 \text{ Гц}, J_{4,\text{эндо-5}} = J_{9,\text{эндо-8}} = 6.6 \text{ Гц}.$$

Содержание ацетата XI, соответствующего спирту IX, в фракции моноацетатов составляет 94%.

По данным ГЖХ-анализа, фракция диацетатов содержала три компонента. Сравнение смеси с выделенным диацетатом X методом ГЖХ показало, что его содержание составляет 60 % от общего количества диацетатов. Два других компонента, с содержанием 27 и 13%, по-видимому, являются диацетатами XII и XIII.



Такое распределение диацетатов хорошо согласуется с результатами, полученными авторами работы [8] по оксимеркурированию-демеркурированию брексена I.

Таким образом, можно заключить, что оксимеркурирование-демеркурирование первой двойной связи брексадиена протекает регио- и стереоселективно с образованием спирта (IX) и его ацетата (XI). Дальнейшее взаимодействие ацетата ртути с продуктом оксимеркурирования по первой двойной связи протекает аналогично оксимеркурированию углеводорода I.

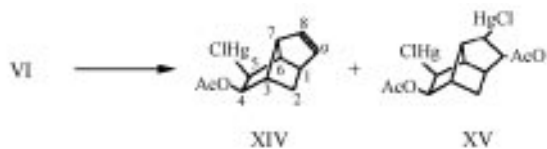
Регио- и стереонаправленность реакции для углеводородов V и VI оказалась практически одинаковой в обоих растворителях, несмотря на то, что в сухом ТГФ, по-видимому, более вероятно протекание реакции через циклическое переходное состояние, а в более полярной смеси ТГФ–вода – через образование меркуриниевого иона.

Найденное различие в оксимеркурировании диена VI и углеводородов I и V вряд ли обусловлено разным механизмом протекания этих реакций, тем более что структуры незамещенного брексена I и диена VI эквивалентны и с точки зрения возможных стерических препятствий.

Вне зависимости от причин такого специфического протекания реакции ОМ–ДМ диена VI может служить удобным методом синтеза *экто*-4-замещенных брексенов и *экто*, *экто*-4,9-дизамещенных брексанов. Скелетные перегруппировки при ОМ–ДМ диенов V и VI и в сухом ТГФ и в смеси ТГФ–вода не протекали.

Селективное образование соединений IX или XI при ОМ диена VI вызвало интерес к получению соот-

ветствующего ртутипроизводного. Однако при попытке его выделения была получена лишь трудноразделимая смесь моно- и дихлорртутипроизводных, главными компонентами которой являются соединения XIV и XV в соотношении 2.5:1.



Строение последних доказано методом ЯМР с использованием 2D C–H и H–H корреляционных диаграмм и значений КССВ в ПМР спектре. Экзо,экзо-ориентация заместителей подтверждается значениями КССВ, характерными для *эндо,эндо*-протонов в норборнанных замещенных: $J_{4,5} = 6.1$ Гц (для соединения XIV), $J_{4,5} = 6.8$ Гц (для димеркурхлорида XV) и малыми величинами $J_{3,4} = 1.2$ Гц (для XIV), $J_{3,4} = 1.0$ Гц (для XV).

Дополнительным подтверждением строения соединений XIV и XV являются данные спектра ЯМР ^{13}C специально синтезированного *экзо*-2-хлорртути-*экзо*-3-ацетоксинорборнана (XVI). Установленная структура ртутьорганических соединений XIV и XV является прямым доказательством регио- и стереонаправленности оксимеркурирования диена I.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре «AM-500» фирмы Bruker при частотах 500.17 (^1H) и 125.77 (^{13}C) МГц. Химические сдвиги измерены от сигналов CDCl_3 и CHCl_3 (δ ^1H CHCl_3 7.27 м.д., δ ^{13}C CDCl_3 77.00 м.д.). Масс-спектры снимали на приборе «Finnigan MAT-112-S», энергия ионизации 80 эв, колонка капиллярная кварцевая (30000 × 0.25 мм) фаза DB-5 (J & W Scientific).

1-экзо,эндо-9-Диметилбрекс-4-ены (V)

К 5.1 г (45 ммоль) трет.БуОК в 77 мл абс. ДМСО в атмосфере аргона постепенно прибавляли при перемешивании 6.4 г (23 ммоль) 1-экзо,эндо-9-диметил-экзо-5-иодбрексанов, полученных по методике [9], в 80 мл ДМСО. Реакцию проводили при 50° в течение 5 ч. После охлаждения смесь выливали в ледяную воду, экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывали до нейтральной реакции, сушили MgSO_4 . После отгонки растворителя и перегонки получили 2.3 г углеводов V, выход 66%, т. кип. 75–82° (60 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4867. Спектры ЯМР ^{13}C по-

лученных соединений приведены в работе [13].

Брекса-4,8-диен (VI) получали по методу [10].

Оксимеркурирование углеводов проводили при комнатной температуре и мольном соотношении углеводов и ацетата ртути 1:1 или 1:2, на 1 ммоль диена брали по 1 мл растворителя (абс.ТГФ; вода – ТГФ = 1:1 по объему). Смесь перемешивали в течение 4–12 ч.

Демеркурирование проводили добавлением на 1 ммоль $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 0.5 мл 0.5 м раствора NaBH_4 в растворе 3 н. NaOH . Реакционную смесь перемешивали 1–3 ч при 0°. Осадок отделяли, фильтрат экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывали до нейтральной реакции, сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли, остаток гидролизвали или ацилировали.

Оксимеркурирование-демеркурирование 1,9-диметилбрекс-4-енов V

а) **В абсолютном ТГФ.** Реакцию проводили с 500 мг (3.4 ммоль) углеводов (мольное соотношение реагентов 1:1) в течение 6 ч. Выделили 300 мг смеси, содержащей по данным ГЖХ спирты, ацетаты и исходный углеводород ($\approx 10\%$). После гидролиза и возгонки получили 200 мг спиртов, содержащих 80% 1-экзо,эндо-9-диметилбрексан-экзо-4-олов (VII) и 20% 1-экзо,эндо-9-диметилбрексан-экзо-5-олов (VIII). Масс-спектр VII, m/z (интенсивность, %): 166 [M^+] (1), 148 (4), 133 (9), 122 (11), 109 (6), 107 (14), 96 (100), 95 (18), 93 (24), 91 (18), 80 (37), 79 (28), 77 (18), 67 (15), 55 (13), 53 (11), 41 (22). Масс-спектр VIII, m/z (интенсивность, %): 166 [M^+] (9), 148 (13), 133 (26), 122 (57), 109 (54), 107 (37), 96 (72), 95 (87), 94 (67), 93 (66), 91 (48), 80 (100), 79 (81), 77 (55), 67 (43), 55 (37), 53 (28), 41 (70).

б) **В водном ТГФ.** Реакцию проводили в течение 12 ч с 550 мг углеводов (мольное соотношение реагентов 1:1). После демеркурирования выделили 440 мг смеси, содержащей 63% спиртов, состоящих из 78% 1-экзо,эндо-9-диметилбрексан-экзо-4-олов (VII) и 22% 1-экзо,эндо-9-диметилбрексан-экзо-5-олов (VIII), 23% соответствующих ацетатов VIIa и VIIIa и 14% исходных углеводов. Масс-спектр 1-экзо,эндо-9-диметил-экзо-4-ацетоксибрексанов VIIa, m/z (интенсивность, %): 208 [M^+] (1), 164 (1), 148 (100), 133 (80), 119 (41), 107 (48), 106 (46), 93 (37), 79 (43), 55 (13), 43 (96). Масс-спектр 1-экзо,эндо-9-диметил-экзо-5-ацетоксибрексанов VIIIa, m/z (интенсивность, %): 208 [M^+] (4), 193 (0.5), 166 (13), 148

(100), 133 (81), 119 (22), 107 (30), 106 (43), 93 (15), 79 (46), 77 (26), 55 (12), 43 (94).

Оксимеркурирование брекса-4,8-диена (VI)

а) 100 мг диена и 270 мг $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в 1 мл абс. ТГФ перемешивали в течение 6 ч. Хлормеркурипроизводные осаждали раствором NaCl , осадок отделяли, промывали водой, сушили и анализировали методом ЯМР. ПМР XIV (от Н С-1 к Н С-9) δ , м.д.: 2.42; экзо-0.99, эндо-1.13; 2.11; 5.18; 2.75; 2.55; 3.03; 5.80; 6.15, 2.06(OSOCH_3). ПМР XV : 2.25; 1.03; 2.25; 4.88; 2.89; 2.83; 2.83; 2.89; 4.88; 2.05(OSOCH_3).

Оксимеркурирование-демеркурирование брекса-4,8-диена (VI)

а) **В абсолютном ТГФ.** Из 200 мг диена и $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (мольное соотношение 1:1) после 4 ч перемешивания, демеркурирования и гидролиза получили 40 мг (выход 52%), брекс-8-ен-экзо-4-ола (IX). Последний анализировали методами хроматомасс-спектрометрии и ЯМР.

Масс-спектр IX, m/z (интенсивность, %): 136 [M^+] (4), 119 (13), 118 (97), 117 (87), 105 (6), 92 (11), 91 (41), 80 (69), 79 (100), 77 (44), 70 (11), 66 (63), 56 (31).

б) **В абсолютном ТГФ.** Реакцию проводили с 280 мг диена в течение 15 ч. Мольное соотношение реа-

гентов 1:2. После ацилирования получили 250 мг смеси, содержащей 12% моноацетата XI и 88% диацетатов X, XII и XIII, из которой перекристаллизацией из 2 мл гексана выделили 60 мг (выход 30%) экзо-4-экзо-9-диацетоксибрексана X, т. пл. 122–124°. Найдено, %: С 66.86, Н 8.05. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 66.53, Н 7.61. Масс-спектр X, m/z (интенсивность, %): 238 [M^+] (0.1), 223 (0.2), 195 (0.2), 179 (2), 178 (8), 163 (0.1), 150 (0.2), 136 (9), 119 (17), 118 (87), 117 (37), 116 (9), 79 (18), 66 (13), 43 (100). Масс-спектр XI, m/z (интенсивность, %): 178 [M^+] (3), 137 (0.5), 136 (3), 119 (8), 117 (100), 115 (7), 103 (4), 91 (22), 79 (22), 78 (8), 77 (16), 66 (4), 65 (7), 51 (5), 43 (57).

в) **В водном ТГФ.** Реакцию проводили с 120 мг диена VI в течение 11 ч. Мольное соотношение реагентов 1:1. После ацилирования выделили 90 мг (выход 50%) ацетата XI.

Экзо-2-Хлормеркуро-экзо-3-ацетоксиноборнан (XVI)

470 мг норборнена перемешивали с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (1:1 в молях) в 5 мл абс. ТГФ в течение 16 ч. Реакционную смесь обработали раствором 0.5 г NaCl в 35 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме. Получили 1.65 г XVI (выход 85%), который анализировали методом ЯМР ^{13}C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corey E.J., Glass R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1967. **89**. P. 2600.
2. Loffler H.P., Schroder G. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 2119.
3. Wiberg K.B., Chen W.F. // J. Org. Chem. 1972. **37**. P. 3235.
4. Bodrikov I.V., Kartaschov V.R., Kovalova L.J., Zefirov N.S. // J. Organomet. Chem. 1974. **82**. P. 23.
5. Traylor T.G., Baker A.W. // J. Am. Chem. Soc. 1963. **85**. P. 2746.
6. Беликова Н.А., Лермонтов С.А., Скорнякова Т.Г., Пехк Т.И., Липпмаа Э.Т., Платэ А.Ф. // ЖОрХ. 1979. **15**. С. 492.
7. Соколова Т.Н., Карташов В.Р., Тимофеев И.В., Гришин Ю.К., Зефиоров Н.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. С. 501.
8. Nickon A., Weglein R.C., Mathew C.T. // Can. J. Chem. 1981. **59** P. 302.
9. Андреев В.А., Пехк Т.И., Анфилогова С.Н., Беликова Н.А., Бобылева А.А. // ЖОрХ. 1991. **27**. С. 1450.
10. Луковская Е.В., Бобылева А.А., Пехк Т.И., Дубицкая Н.Ф., Петрущенкова И.А., Беликова Н.А. // ЖОрХ. 1988. **24**. С. 1457.
11. Анфилогова С.Н., Андреев В.А., Пехк Т.И., Беликова Н.А. // ЖОрХ. 1989. **25**. С. 1436.
12. Bly R.S., Bly R.K., Hamilton J.B., Hsu J.N.C., Lillis P.K. // J. Am. Chem. Soc., 1977. **99**. P. 216.
13. Андреев В.А., Анфилогова С.Н., Луковская Е.В., Бобылева А.А., Пехк Т.И., Беликова Н.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1996. **37**. С. 526.

Поступила в редакцию 04.04.97