

УДК 547.639+547.537.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 3,7-БИС(АРИЛМЕТИЛЕН)-БИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-2,6-ДИОНОВ: РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

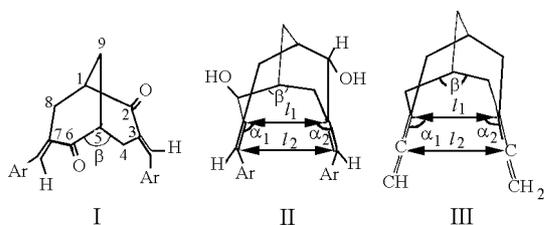
Н. В. Аверина, Г. С. Борисова, А. В. Губин

(кафедра органической химии)

Расчетными методами PM3, AM1 и MNDO определено расстояние между экзо-метиленовыми связями в 3-м и 7-м положениях бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диона и -2,6-диола, а также углы, характеризующие отклонение этих связей от параллельности. Синтезирован ряд 3,7-бис(арилметилен)бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диолов.

Предположение о значительном уплощении циклогексановых колец в молекулах 3,7-бис(арилметилен)бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диона (I) за счет O=C-C=C-Ar сопряжения и, в связи с этим, отклонение конформации таких молекул от двухкресельной, а также подтверждение этого предположения данными РСА 6,6-диметокси-3-[4-(N,N-диметиламино)бензилиден]бицикло[3.3.1]нонан-2-она [1], подтолкнуло нас к проведению расчетов по конформациям молекул дикетона (Ia) и диола (IIa) для сравнения расстояний между экзо-метиленовыми связями с целью оценки возможности использования этих препаративно доступных полифункциональных соединений в синтезах полициклических каркасных структур.

Предварительные расчеты по программе MMX показали, что в соединении (Ia) расстояния l_1 и l_2 равны 3,42 и 5,21 Å соответственно. Это значит, что внутримолекулярные реакции, такие, как [2+2]-фотоциклизация, в данном случае не пройдут [2], и возможны лишь межмолекулярные процессы. Для сравнения величин расстояний l_1 и l_2 молекул Ia и IIa мы провели ряд квантовомеханических расчетов с использованием полуэмпирических методов PM3, AM1 и MNDO. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Сумма углов $\alpha_1 + \alpha_2$ (между прямой, соединяющей C-3 и C-7 бициклононана, и экзометиленовыми связями) характеризует отклонение двойных связей от параллельности (идеальному квадрату соответствует значение 180°).



С целью оценки применимости выбранных нами полуэмпирических методов для описания подобных структур был проведен расчет геометрии молекулы 3,7-диалленбицикло[3.3.1]нонана (III), результаты которого сравнивались с известными из литературы данными рентгеноструктурного анализа [3] (табл. 2).

Следует отметить, что структура является сложной для расчета, потому что рассчитываемые параметры (невалентные) сильно зависят от угла β , незначительные изменения которого могут приводить к существенным различиям в расстояниях l_1 и l_2 за счет специфической геометрии молекулы. Поэтому точность расчета значительно

ухудшается при переходе от (валентного параметра) β к (невалентным параметрам) l_1 и l_2 . Для валентных параметров достигается ожидаемая точность расчета полуэмпирическими методами (~2%), ошибка же при описании невалентных параметров достигает 10%. Тем не менее с учетом вышесказанного описание структуры в целом можно признать удовлетворительным.

Таким образом, как рассчитанные, так и экспериментальные данные говорят об уменьшении расстояний между C=C-арилденными двойными связями в 3-м и 7-м положениях бицикло[3.3.1]нонановой молекулы в отсутствие O=C-C=C сопряженной системы связей, что должно способствовать протеканию разных реакций внутримолекулярного циклоприсоединения и фотоциклизации. В связи с этим мы продолжили изучение реакции восстановления кетонных групп, используя для этого как описанные

Таблица 1

Результаты расчетов расстояний между C=C-экзометиленовыми связями в молекулах Ia и IIa

Соединение	Параметр	Метод		
		AM1	PM3	MNDO
Ia (Ar=Ph)	$(\alpha_1 + \alpha_2)$, град	250	251	244
	l_1 , Å	3,359	3,273	3,338
	l_2 , Å	4,924	4,648	4,820
IIa (Ar=Ph)	$(\alpha_1 + \alpha_2)$, град	220	218	238
	l_1 , Å	3,043	3,021	3,340
	l_2 , Å	3,971	3,894	4,670

Таблица 2

Геометрические параметры молекулы 3,7-диалленбицикло[3.3.1]нонана

Параметр	Метод		
	AM1*	PM3*	Рентгеноструктурный анализ [3]
β , град	112,5(<1%)	112,2(<1%)	112,4
l_1 , Å	3,043(3%)	2,890(2%)	2,953
l_2 , Å	3,986(10%)	3,343(8%)	3,627

* В скобках приведено отклонение от данных РСА.

Т а б л и ц а 3

Выходы, $T_{пл}$ и результаты элементного анализа полученных соединений

Соединение	Выход, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
I б	65,7	193–196	76,98	6,33	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$	77,30	6,23
I з	94	230–233	74,23	5,01	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$	74,01	5,23
II а	92	175–179	83,78	7,17	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2$	83,10	7,30
II б	93	177–178	76,27	7,36	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4$	76,50	7,20
II в	78	185–187	56,53	4,80	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_2$	56,34	4,52
II з	82	143,5–146	72,62	6,29	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	73,05	6,45

Т а б л и ц а 4

Данные ИК- и ПМР-спектров полученных соединений

Соединение	ИК спектр, cm^{-1}	ПМР спектр, м.д.
I б	1690 (C=O) 1595 (C=C)	7,35 7,60 (м. 2H, Ar), 6,7 7,1 (м. 3H, =CH-Ar), 3,8 (ш.с., 3H, OCH ₃), 1,0 3,0(м. 4H)
I з	1670(C=H) 1590(C=C)	7,55(с, 1H, =CH-), 7,43(м, 1H, Ar), 6,68(м, 1H, Ar), 6,5(м, 1H), 3,38–3,42(м, 1H), 2,9–3,1(м, 2H), 2,38(ш.с., 1H)
II а	1658(C=C) 3480 3620(OH)	7,18 7,28 и 7,3–7,35(2м, 10H, Ph), 6,46(ш.с., 2H, =CH-), 4,35(ш.с., 2H, OH), 3,27(с, 1H, H-COH), 3,23(с, 1H, H-COH), и H скелета: 1,98–2,08 и 2,16–2,24(2м, 2: 1, 6H), 1,54–1,66(м, 2H)
II б**	1615(C=C) 3200 3500(OH)	Ar пара-замещение: 6,93, 6,91(д, 4H), 6,57, 6,55(д, 4H); 6,17(с, 2H, =CH-), 4,10(ш.с., 2H, OH), 3,78(с, 6H, OMe), 3,329(с, 1H, H-C-OH), 3,289(с, 1H, H-C-OH), 2,69 и 2,03–1,96(мультиплеты 8H скелета)
II в	1550(C=C) 3300 3500(OH)	7,2 8,0(м, 8H, Ar), 6,55(с, 2H, =CH-), 4,38(ш.с., 2H, OH), 3,58(с, 1H, H-C-OH), 3,54(с, 1H, H-COH), 1,3–2,3(мультиплеты 8H скелета)
II з*	1660(C=C) 3300 3400(OH)	6,18(с, 2H, CH=), 4,35(ш.с., 2H, OH), 3,709(с, 1H, H-C-OH), 3,637(с, 1H, H-COH), 2,50(ш.с., 2H), 2,29(ш.с., 2H), 1,95–2,15(м, 4H) скелетные. Ar: 6,10 6,15(м, 2H), 6,33–6,45(м, 2H), 7,36(ш.с., 2H).

* Спектр ПМР снят на приборе «Bruker AC-200».

** Спектр ПМР снят в CDCl_3 ; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}(1:1)$.

Т а б л и ц а 5

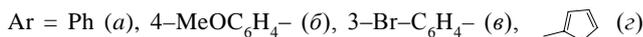
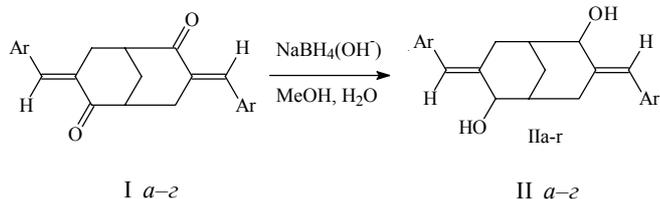
Данные спектров ЯМР ^{13}C полученных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ м.д. (400 МГц, CDCl_3)				
	С 3,7 и четвертичные в Ar	Ar и заместители	=CH-Ar	С 2,6	С 1,5 С 9 С 4,8
I з*	151,96 127,74	125,19 117,67 112,53	145,39	201,98	41,69 34,13 28,03
II а	140,23 137,79	128,87 128,13 126,01	120,17	74,58	37,99 33,21 27,20
II б	157,80 140,25	130,19 113,51 96,06 (C OMe) 55,05(OMe)	119,44	74,79	38,04 36,82 27,12
II з**	154,97 140,93	111,73 110,64 109,09	141,58	75,55	40,11 34,53 28,68

* Отнесение без использования импульсной последовательности АРТ.

** Спектр снят в D_2O .

ранее [5] кетоны (I а, в), так и новые (I б, з), полученные в этой работе:



Строение соединений (I б, з) подтверждено результатами элементного анализа (табл. 3) и данными ИК- и ЯМР-спектров (табл. 4, 5). Последние, как и в полученных ранее [4] результатах, подтверждают *транс-транс*-конфигурацию кетонов (I б, з).

В спектре ПМР соединения (I б) сигналы ароматических протонов наблюдаются в виде двух мультиплетов в области 6,7–7,1 и 7,35–7,60 м.д., причем по интегральной интенсивности сигнал протона =CH-Ar попадает в мультиплет ароматических протонов, а именно 6,7–7,1 м.д. В спектре соединения (I з) сигнал протона при =CH-Ar наблюдается в виде синглета при δ 7,55 м.д. в более слабом поле по сравнению с протонами фурильного кольца (табл. 4).

Из-за низкой реакционной способности непредельных сопряженных кетонов типа (I) нам не удалось ранее [4] получить непредельные спирты (II) ни восстановлением NaBH₄, ни тем же восстановлением в присутствии 18-краун-6, а полное восстановление C=O-групп (LiAlH₄ - AlCl₃) проходило не избирательно и с низким выходом. Однако при восстановлении кетонов (I) раствором NaBH₄ в 1M водном КОН [5] нам удалось получить продукты, в ИК-спектрах которых исчезает полоса поглощения C=O-групп и появляется поглощение OH-группы (3200–3400 см⁻¹). В спектрах ПМР сигнал протона при C=C-связи перемещается в область более сильных полей; появляется сигнал в виде широкого синглета в области 4,5 м.д., который мы относим к протону OH-групп, и 2 синглета в области 3,5 м.д., которые мы приписываем протонам H-C-OH (табл. 4). Ранее [6] нами было показано, что восстановление бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диона, имеющего устойчивую конформацию двойного кресла, приводит к *цис*-диэкваториальной конформации OH-групп, так как присоединение по C=O в системе бицикло[3.3.1]нонана протекает с *экзо*-стороны по отношению к мостику. Однако в данном случае мы, по-видимому, имеем дело с *экзо*-, *эндо*-изомерами по OH-группе, так как в ПМР-спектрах диолов II сигналы протонов при C-2 и C-6 наблюдаются в виде двух синглетов с разницей химических сдвигов 12–16 Гц. По интегральной интенсивности каждый синглет соответ-

ствует одному протону. Это может быть результатом того, что в силу уплощения циклогексановых колец за счет сопряжения и отклонения конформации молекулы от двухкресельной делается равновероятной возможность атаки восстанавливающим реагентом как с *экзо*-, так и с *эндо*-стороны по отношению к мостику бициклононана.

Величины интегральных интенсивностей соответствуют числу протонов в молекулах (II а-з). Сигнал =CH-Ar в соединении (II б), как и в исходном кетоне (I б), попадает в область ароматических протонов (6,4–7,6 м.д.), о чем можно судить по интегральной интенсивности сигналов. Элементные анализы спиртов (II а-з) приведены в табл. 3. Удовлетворительный элементный анализ (II з) удалось получить не сразу, так как даже после двух перекристаллизаций из бензола продукт содержал несгораемый остаток и проявлялся черным пятном на пластинке с тонким слоем силикагеля. Мы предполагали, что это связано с возможностью комплексообразования бора по фурильному кольцу, поскольку известны случаи, когда вместе с восстановлением идет комплексообразование и продукты, не содержащие бора, не удается получить [7]. После четырех перекристаллизаций вещество II з стало сильно электризующимся, что вызвало затруднения при определении элементного состава.

В масс-спектре II з проявлялся пик молекулярного иона M+212 и пики: 310 (M - H₂)⁺, 294 (M - H₂O)⁺, 278 (294 - O)⁺ и 276 (294 - H₂O)⁺.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹³C проведено с использованием импульсной последовательности АРТ (табл. 5).

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций осуществляли методом тонкослойной хроматографии на закрепленном слое силикагеля (*Silufol UV-254*). ИК-спектры регистрировали на приборе «UR-20» в вазелиновом масле. Спектры ЯМР регистрировали на приборах «Varian-FT-80» с рабочей частотой 80 Мгц и «Varian-VX» с рабочей частотой 400 Мгц. Масс-спектр регистрировался на приборе «MX 1321A». Химические сдвиги приведены по шкале δ относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта.

Синтез 3,7-бис(арилметил)бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диолов (II а-з). Общая методика: растворяют 1,5 ммоль дикетона (I) в 50 мл MeOH и прибавляют по каплям в течение 0,5–1 ч раствор 0,8 ммоль NaBH₄ в 10 мл 1M водного КОН. Перемешивают реакционную смесь в течение нескольких часов и оставляют на ночь. Отгоняют растворитель в вакууме почти досуха и прибавляют 50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат. Дополнительное небольшое количество диола можно выделить экстракцией маточника CH₂Cl₂ или хлороформом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверина Н.В., Борисова Г.С., Семиошкин А.А., Потехин К.А., Кудрявцева Е.В., Стручков Ю.Т., Зефирова Н.С. // Докл. РАН. 1995. **345**. С. 624.
2. Greiving H., Hopf H., Jones P.G. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 1075.
3. Красуцкий П.А., Фокин А.А., Юрченко А.Г., Малеев А.В., Потехин К.А., Куркутова Е.Н., Юфит Д.С., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. // ЖОрХ. 1990. **26**. С. 1016.
4. Аверина Н.В., Семиошкин А.А., Борисова Г.С., Зефирова Н.С. // ЖОрХ. 1997. **33**. С. 550.
5. Hassner A., Mead T.C. // Tetrahedron Lett. 1964. **20**. P. 2201.
6. Аверина Н.В., Зефирова Н.С. // ЖОрХ. 1969. **5**. С. 1991.
7. Гейлорд Н. // Восстановление комплексными гидридами металлов. М., 1959. С. 110.