

ХИМИЯ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

УДК 547.599 + 547.254.9

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

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

(кафедра химии нефти и органического катализа)

При гидроборировании брекс-4,8-диена и 1-экзо, эндо-9-диметилбрекс-4-енов присоединение борана протекает преимущественно по атому углерода С-5 и в существенно меньшей степени по атому С-4. Поэтому в отличие от реакции оксимеркурирования - демеркурирования при гидроборировании этих углеводородов получены в основном 5-функционально замещенные брексены и брексаны.

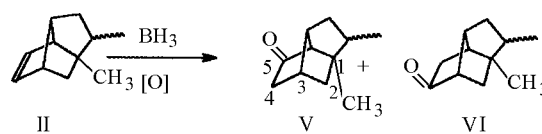
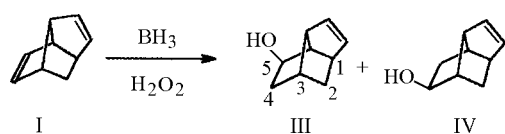
В продолжение ранее опубликованных работ по функционализации непрелых трициклических мостиковых углеводородов [1, 2] и по изучению закономерностей реакции присоединения по кратным С=С-связям осуществлено гидроборирование брекса-4,8-диена (I) и 1-экзо,эндо-9-диметилбрекс-4-енов (II). Учитывая, что при гидроборировании обычно не происходит скелетных перегруппировок и что каждый из вышеупомянутых углеводородов содержит два неравноценных олефиновых атома углерода, можно предположить, что присоединение протекает по двум направлениям.

Гидроборирование углеводородов проводили бораном, генерированным из NaBH_4 и эфира трехфтористого бора. Образовавшиеся борорганические соединения окисляли до соответствующих спиртов или кетонов и анализировали методами ГЖХ, ЯМР и масс-спектрометрии. Оказалось, что при гидроборировании диена I с последующим окислением перекисью водорода была получена смесь брекс-8-ен-экзо-5-ола (III) и брекс-8-ен-экзо-4-ола (IV) в соотношении 2:1. В спектре ЯМР ^{13}C этих спиртов присутствовало 18 сигналов углеродных атомов, девять из которых соответствовали спирту IV. Последний был ранее получен нами в качестве единственного продукта реакции при оксимеркурировании - демеркурировании диена I [2]. Химические сдвиги остальных сигналов в спектре ЯМР ^{13}C хорошо согласовывались с рассчитанными для спирта III по аддитивным схемам исходя из известных спектров для брексана, брексена [3] и брексан-экзо-5-ола [4] (см. экспериментальную часть). Экзо-конфигурация гидроксильной группы у С-5 подтверждается наличием диамагнитного γ-эффекта у С-7 величиной 3.3 м.д. Соотнесенные таким образом сигналы спектра ЯМР ^{13}C согласуются также с данными эксперимента INEPT/COM. Спирт III ранее не был описан.

Таким образом, в отличие от оксимеркурирования-демеркурирования диена I, гидроборирование протекает не селективно, а приводит к двум структурным изомерам с преобладанием 5-замещенного. Возможно, что это обусловлено распределением электронной плотности в исходном диене, которое по проведенным нами расчетам методами MNDO и AMI приблизительно одинаково на каждом из олефиновых атомов углерода. Так же как и при оксимеркурировании-демеркурировании в случае гидроборирования из двух пространственных изомеров образовывались исключительно экзо-изомеры.

При гидроборировании углеводорода II присоединение борана также протекало неселективно и с еще большим преимуществом по атому углерода С-5. При этом в результате последующего окисления борана дихроматом натрия до соответствующих кетонов (для лучшего разделения смеси методом ГЖХ) была получена смесь 1-экзо,эндо-9-диметилбрексан-5- (V)- и 4- (VI)-она в соотношении 4:1. Следует отметить, что при гидроборировании незамещенного брексена, проведенном ранее [5], соотношение 5- и 4-замещенных брексанов было весьма близко к полученному нами (3:1), только в случае диметилзамещенного брексена атака борана по С-5-атому становится еще более предпочтительной.

Сравнивая результаты, полученные нами при гидроборировании диена I и брексена [5], можно отметить, что наличие второй двойной связи в молекуле брексана мало сказывается на соотношении продуктов гидроборирования. Это свидетельствует о том, что распределение электронной плотности двойной связи брексена практически не меняется при наличии второй двойной связи вместо ординарной, т.е. при уменьшении длины мостика.



Таким образом, при функционализации углеводов I и II путем гидроборирования или оксимеркурирования - димеркурирования, реакции протекают по-разному и позволяют получать в первом случае предпочтительно 5-замещенные брексены или брексаны, тогда как во втором случае исключительно 4-замещенный брексен, либо преимущественно 4-замещенные 1,9-диметилбрексаны.

Экспериментальная часть

Синтез углеводов I и II описан ранее [3]. ГЖХ-анализ осуществлен на капиллярной кварцевой колонке (30000×0.25мм), фаза DB-5 – на хроматографе «Chrom-5». Спектр ЯМР ^{13}C получен на спектрометре «Bruker AC-200» при частоте 50.32 МГц. Химические сдвиги измерены от сигнала CDCl_3 77.0 м.д. Масс-спектры снимали на приборе «Finnigan-MAT 112S», энергия ионизации составила 80 эВ, колонка капиллярная, кварцевая (30000×0.25 мм), фаза DB-5.

Гидроборирование диена 1. К раствору 1г (8.43 ммоль) диена в 10 мл абс. ТГФ при перемешивании прибавили 2.9 ммоль 0.92 н. раствора BH_3 ·ТГФ, смесь перемешивали в течение 1 ч и далее еще 1 ч при 60°. Добавляли 0.9 мл 30%-го раствора H_2O_2 и перемешивали 1 ч. Затем добавляли 20 мл эфира и 10 мл насыщенного раствора NaCl. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром. Эфирные растворы промывали насыщенным раствором NaCl до нейтральной реакции и сушили молекулярными ситами (3Å). После упаривания растворителя было выделено 0.96 г сырого

продукта, из которого хроматографией на силикагеле (элюент – гексан : эфир = 4:1) получили 0.85 г (75%) смеси спиртов III и IV в соотношении 2:1 по данным ЯМР и ГЖХ. Спектр ЯМР ^{13}C спирта III (δ , м.д.): C-1 (41.8), C-2 (32.6), C-3 (33.0), C-4 (46.2), C-5 (68.5), C-6 (68.9), C-7 (49.3), C-8 (129.9), C-9 (138.4). Масс-спектр спиртов III, IV: 136 [M+] (6), 118 (29), 105 (2), 91 (17), 79(25), 66 (100), 43 (25), 41 (21), 39 (27).

Гидроборирование углеводорода II. К 0.5 г углеводорода и 0.12 г NaBH_4 в 2 мл абс. ТГФ при перемешивании и охлаждении прибавляли 0.4 г свежеперегнанного над гидридом кальция эфира трихлористого бора (компоненты 1:1:1 в молях). Через 2 ч добавляли 5 мл эфира и по каплям раствор 0.4 г дихромата натрия и 0.2 мл конц. H_2SO_4 в 2 мл воды при охлаждении ледяной водой при 25–30°. Эфирный слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой, насыщенным раствором NaHCO_3 и снова водой до нейтральной реакции, а затем сушили MgSO_4 . Перегонкой выделили 0.18 г кетонов V и VI в соотношении 4:1, $T_{\text{кип}}$ 93–97° (8 мм рт. ст.), выход 33%.

Методом ГЖХ показано, что кетоны V с экзо- и эндо- CH_3 группой по времени удерживания совпадают с заводскими образцами [6]. Масс-спектр кетона экзо-VI: 164 [M+] (48), 149 (11), 135 (7), 122 (24), 121 (26), 120 (15), 107 (70), 93 (61), 80 (100), 79 (98), 67 (22), 53 (28), 41 (28); масс-спектр кетона эндо-VI: 164 [M+] (44), 149 (11), 135 (7), 122 (26), 121 (24), 120 (20), 107 (37), 93 (55), 80 (100), 79 (83), 67 (20), 53 (24), 41 (43).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bobylyova A.A., Dubitskaya N.F., Khoroshutin A.V. // Tetrahedron Letters. 1991. **32**. P. 6429.
2. Хорошутин А.В., Бровко М.И., Бобылева А.А., Пехк Т.И., Анфилогова С.Н., Беликова Н.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1998. **39**. С. 422.
3. Луковская Е.В., Бобылева А.А., Пехк Т.И., Дубицкая Н.Ф., Петрущенкова И.А., Беликова Н.А. // ЖОрХ. 1988. **24**. С. 1457.
4. Арбузов В.А., Геворкян Г.Г., Пехк Т.И., Бобылева А.А., Беликова Н.А. // ЖОрХ. 1984. **20**. С. 1226.
5. Андреев В.А., Пехк Т.И., Анфилогова С.Н., Беликова Н.А., Бобылева А.А. // ЖОрХ. 1991. **27**. С. 1450.
6. Анфилогова С.Н., Нигматова В.Б., Пехк Т.И., Беликова Н.А., Коптев Д.А. // ЖОрХ. 1984. **20**. С. 1873.

Поступила в редакцию 21.04.98