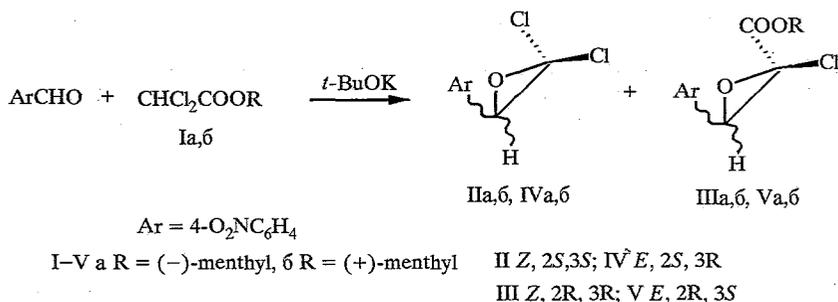


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ α -ХЛОРОКСИРАНЫ,
ПОЛУЧЕННЫЕ ПО РЕАКЦИИ ДАРЗАНА,
И ИХ АБСОЛЮТНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ

α -Хлороксираны, получаемые по реакции Дарзана из дихлорацетатов и альдегидов [1], являются привлекательными синтетическими эквивалентами нескольких видов синтонов [2]. В противоположность более простым глицидатам, получаемым по реакции Дарзана с монохлорацетатами [3], вопрос о стереохимии этих высокорекреационноспособных полифункциональных оксиранов не ставился, несмотря на то что, имея в цикле два хиральных центра, они должны образовываться в виде смеси двух диастереомерных рацематов. Тем более не предпринималось попыток получить оптически активные α -хлороксираны.

Для выяснения пространственного строения этих гетероциклов мы использовали в конденсации Дарзана (-)- и (+)-ментилловые эфиры дихлоруксусной кислоты Ia и Ib. Введение в α -хлороксираны хирально дискриминирующих ментильных остатков переводит два рацемата в четыре доступных для разделения диастереомера. Так, в смесях, образующихся в реакциях дихлорацетатов (Ia и Ib) с *n*-нитробензальдегидом, согласно



данным высокоэффективной хроматографии высокого давления на хиральной неподвижной фазе, содержится по четыре соединения, а по спектрам ПМР (500 МГц), — это α -хлороксираны, различающиеся по химическим сдвигам протона в β -положении трехчленного кольца (4,58 и 4,54 м. д.), что соответствует различиям *Z*- и *E*-изомеров. Из четырех образующихся из каждого из энантиомерных ментилдихлорацетатов (Ia,б) диастереомерных хлороксиранов IIa—Va и IIб—Vб нам удалось в обоих случаях выделить в чистом виде преобладающие изомеры с химическим сдвигом в спектрах ПМР 4,58 м. д. Абсолютная конфигурация этих веществ, составляющих энантиомерную пару, была определена методом рентгеноструктурного анализа как IIa и IIIб (*Z*-изомеры). По данным хроматографии, диастереомерная чистота выделенных веществ практически 100%, а диастереоселективность реакции Дарзана 25...30% в пользу *Z*-изомеров. Выделение перекристаллизацией в чистом виде других *Z*-изомеров IIб, IIIa и всех *E*-изомеров IVa,б; Va,б, проявляющихся на

хроматограммах и в спектрах ПМР, не удается ввиду их склонности к быстрой самопроизвольной изомеризации в соответствующие ментилловые эфиры фенилхлорпировиноградной кислоты $ArCHClCOOOR$.

Z-2-Хлор-2-карбоментокси-3-(4-нитрофенил)оксираны (IIa и IIб). К раствору 7,48 ммоль (-)- или (+)-ментилдихлорацетатов Ia или Ib и 7,48 ммоль *n*-нитробензальдегида в 25 мл тетрагидрофурана добавляют при перемешивании 7,48 ммоль порошкообразного *трет*-бутилата калия, поддерживая температуру $-78^{\circ}C$. После перемешивания в течение 3 ч при этой температуре реакционной смеси дают разогреться до комнатной температуры (5 ч), после чего перемешивание продолжают еще 12 ч. Растворитель удаляют в вакууме, к остатку добавляют 30 мл CH_2Cl_2 , насыщенный водный раствор хлорида натрия и нейтрализуют соляную кислотой. Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют (3×30 мл) CH_2Cl_2 , промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом магния и испаряют растворитель. Выход смеси четырех диастереомеров 97%. При стоянии смеси закристаллизовываются. Перекристаллизация их из гексана дает Z-изомеры IIa и IIб. $T_{пл}$ 126...128,5 $^{\circ}C$; для изомера IIa $[\alpha]_D^{21,2} -112,1^{\circ}$ (с 1,61, $CHCl_3$), для изомера IIб — та же величина с обратным знаком. Данные элементного анализа и спектроскопии ПМР соответствуют подтвержденным рентгеноструктурным исследованием структурам.

Работа поддержана Японским обществом содействия науке (JSPS), грант RC 39626110, и Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), грант 96-03-33404.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов В. А., Нуретдинов И. А. // Изв. АН. Сер. хим. — 1992. — № 9. — С. 2159.
2. Мамедов В. А., Крохина Л. В., Ильясов А. В. // ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1105.
3. Ohkata K., Kimura J., Shinohara Y., Takagi R., Hiroga Y. // Chem. Commun. — 1996. — N 21. — P. 2411.

В. А. Мамедов, С. Цубой, А. Т. Губайдуллин,
И. А. Литвинов, Я. А. Левин

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра
РАН, Казань 420088, Россия

Поступило в редакцию 17.03.98

Department of Environmental Chemistry and
Materials, Okayama University, Tsushima, Okayama
700, Japan

РЕАКЦИЯ 1,3-ПЕРЕЕНАМИНИРОВАНИЯ В ЕНАМИНАХ β -ДИКЕТОНОВ С ИМИДАЗОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ В КАЧЕСТВЕ АМИННОЙ КОМПОНЕНТЫ (ЕНАМИН-ЕНАМИННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА)

Конденсацией халкондибромидов с избытком 1,2,4-триазола в ДМСО при 110...130 $^{\circ}C$ в течение 3,5...4 ч получены 1,3-диарил(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)пропен-2-оны-1, являющиеся енаминами β -дикетонов с 1,2,4-триазольным циклом в качестве аминной компоненты [1, 2]. Мы показали на примере реакции 2,3-дибром-1-(2,4-дихлорфенил)-3-(4-нитрофенил)-пропанона-1 (I) с 1,2,4-триазолом, что более предпочтительным является низкотемпературный вариант этой конденсации — выдерживание смеси реагентов при $-20...+20^{\circ}C$ в течение 24...240 ч, позволяющее свести к минимуму образование побочных продуктов.

При конденсации дибромида I с имидазолом (II), которая протекает быстрее, чем реакция с 1,2,4-триазолом, нами обнаружено образование смеси изомерных енаминов III и IV (схема 1).