

Таким образом, по непонятным еще причинам галогены в бензольном ядре не участвуют в полярном сопряжении с ненасыщенными группировками боковой цепи, а объяснение наблюдаемых фактов *d*-орбитальным резонансом [2] вряд ли можно признать удовлетворительным.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Deady L. W., Harrison P. M., Topsom R. D.* — Spectrochim. acta, 1975, vol. 31A, N 11, p. 1671—1676.
 [2] *Gurumurthy R., Balakrishnan N.* — Indian J. Chem., 1982, vol. 21B, N 2, p. 154—156.
 [3] *Камалов Г. Л., Лозицкая Р. Н.* — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1983, № 10, с. 44—47.

Физико-химический институт
 Академии наук Украинской ССР
 Одесса

Поступило 19 IV 1984

УДК 547.51+547.32

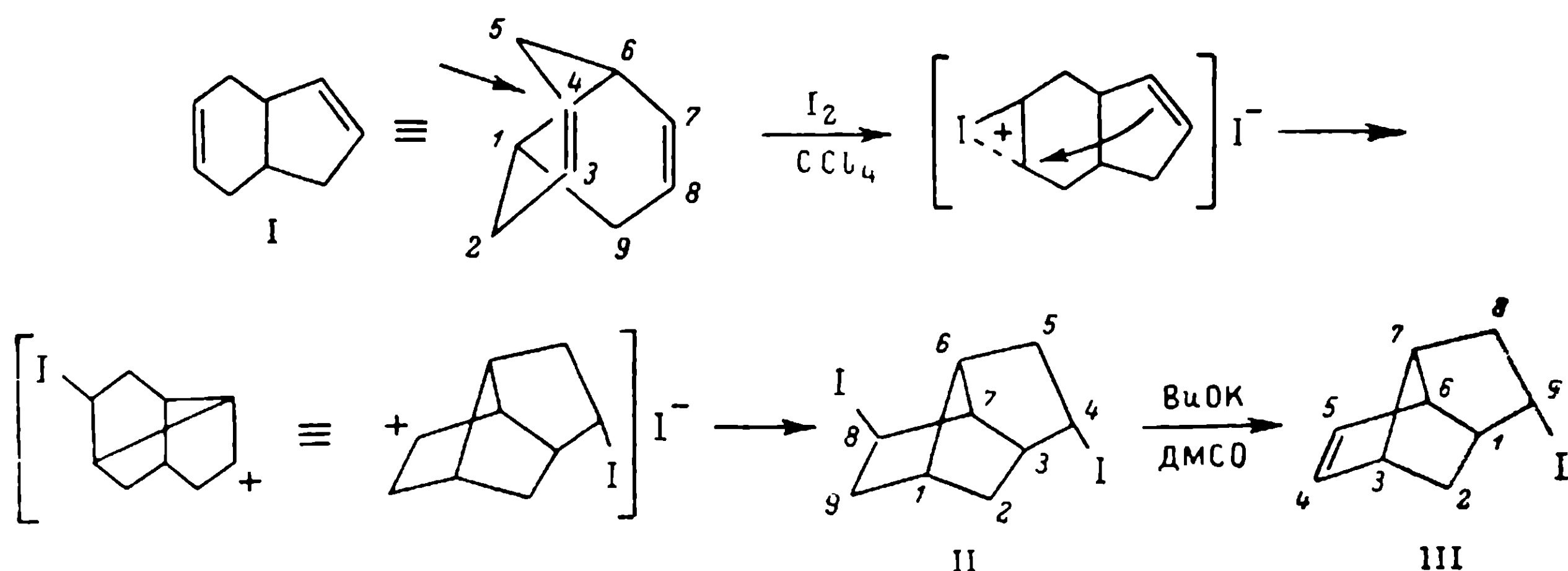
Журнал органической химии
 том XXI, вып. 3 (1985)

СИНТЕЗ ЭНДО-4,ЭКЗО-8-ДИИОДБРЕКСАНА И ЭНДО-9-ИОДБРЕКС-4-ЕНА

А. А. Бобылева, Е. В. Голубева, Н. Ф. Дубицкая, Т. И. Пехк,
 Н. А. Беликова

Мы обнаружили, что реакция цис-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диена [I] [1] с иодом (1 : 1.5 в молях, комнатная температура, время реакции 25 ч, растворитель CCl_4 или CHCl_3) сопровождается трансаннулярной циклизацией и приводит к смеси иодидов (выход 60—70%), в которой содержится до 60% эндо-4,экзо-8-дииодбрексана (II). Эта реакция может служить удобным методом получения дизамещенных брексанов (трицикло[4.3.0.0^{3,7}]нонанов).

Трансаннулярная циклизация приводит только к стереоизомеру (II). Это свидетельствует о том, что иод в качестве электрофила атакует углерод C^4 шестичленного цикла с внешней стороны молекулы (*цис* относительно атомов водорода у C^1 и C^6). В образующемся при этом катионоидном интермедиате происходят замыкание связи C^3-C^7 и последующее присоединение нуклеофила (I^-) с экзо-стороны. В результате в соединении (II) иод у атома C^4 занимает эндо-, а у C^8 экзо-положение. При восстановлении иодида (II) LiAlH_4 в ТГФ образуется только брексан [1].



Иодид (II) был выделен методом препаративной тонкослойной хроматографии (силикагель-L, 40/100, элюент — пентан), т. пл. 70 °С (из гексана).

Трансаннулярную циклизацию при взаимодействии с иодом претерпевает и циклоокта-1,5-диен, однако в этом случае образуются два стереоизомерных диодбицикло[3.3.0]октана [2].

При отщеплении HI от иодида (II) выявлена различная реакционная способность эндо- и экзо-заместителей. Оказалось, что под влиянием трет.-бутилата калия в ДМСО (40 °С, 4 ч) образуется исключительно эндо-9-иод-брекс-4-ен (III), выход 90%. Это свидетельствует о том, что отщепление HI протекает только с участием экзо-атома иода.

Строение иодилов (II, III) и пространственная ориентация заместителей подтверждены изучением спектров ЯМР ^{13}C , ПМР и масс-спектров. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на приборе АМ-500 с рабочей частотой 125 МГц (в CDCl_3 , δ , м. д. от ТМС в сторону слабого поля). Соединение (II): 43.6 (C^1), 29.7 (C^2), 49.1 (C^3), 30.6 (C^4), 35.5 (C^5), 45.2 (C^6), 56.7 (C^7), 20.9 (C^8), 47.0 (C^9). Соединение (III): 42.9 (C^1), 31.2 (C^2), 46.3 (C^3), 138.0 (C^4), 129.9 (C^5), 51.1 (C^6), 60.2 (C^7), 34.9 (C^8), 33.4 (C^9).

Спектр ПМР иодида (II) снимали на приборе АМ-500 с рабочей частотой 500 МГц (в CDCl_3 , δ , м. д.): 1.00 (1H, C^2H экзо), 1.57 (1H, C^2H эндо), 1.70 (1H, C^5H эндо), 2.04 (1H, C^1H), 2.24 (1H, C^6H), 2.27, 2.28 (2H, C^9H_2), 2.29 (1H, C^3H), 2.38 (1H, C^5H экзо), 2.55 (1H, C^7H), 4.16 (1H, C^8H эндо), 4.24 (1H, C^4H экзо).

Масс-спектры снимали на приборе Finnigan MAT-112s при энергии ионизации 80 эВ. Соединение (II) (m/e): 374 $[M]^+$, 247, 120, 119, 90, 79. Соединение (III) (m/e): 246 $[M]^+$, 119, 91.

Л и т е р а т у р а

- [1] Арбузов В. А., Геворкян Г. Г., Пехк Т. И., Бобылева А. А., Беликова Н. А. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 6, с. 1226—1237.
[2] Uemura S., Fukuzawa S., Toshimitsu A., Okano M. — J. Org. Chem., 1983, vol. 48, N 2, p. 270—273.

Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова
Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР
Таллин

Поступило 16 VII 1984

УДК 547.64

Журнал органической химии
том XXI, вып. 3 (1985)

БРОМИРОВАНИЕ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0.^{2,6}0.^{3,10}0^{5,9}]УНДЕКАН-8,11-ДИОНА

А. Е. Сорочинский, А. М. Александров, В. П. Кухарь

Нами установлено, что при кипячении пентацикло[5.4.0.0.^{2,6}0.^{3,10}0^{5,9}]-ундекан-8,11-диона (I) в избытке брома происходит разрыв связи C^1-C^7 и присоединение двух атомов брома с образованием дибромпроизводного (II) — тетрацикло[6.3.0.0^{5,9}0^{4,11}]ундекан-2,7-диона (III). Строение дибромиды (II) подтверждено сравнением его с продуктом бромирования самого diketона (III), который описан ранее [1].

