

УДК 541.14

R. JÄÄLAID, T. PEHK, T. KANGER, M. LOPP, Ü. LILLE

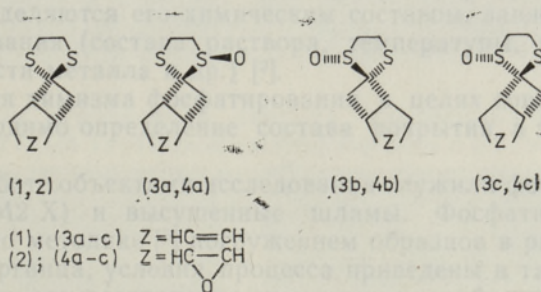
CHIRAL SULFOXIDES FROM DITHIOKETALES OF BICYCLO[3.2.0]HEPT-2-EN-6-ONE AND ITS EPOXIDE

R. JÄÄLAID, T. PEHK, T. KANGER, M. LOPP, Ü. LILLE. KIRAALSED SULFOKSIIDID BITSUKLO-
 [3.2.0]HEPT-2-EN-6-ONNI JA TEMA EPOKSIIDI DITIOKETAALIDEST

Р. ЯАЛАЙД, Т. ПЕХК, Т. КАНГЕР, М. ЛОПП, Ю. ЛИЛЛЕ. ХИРАЛЬНЫЕ СУЛЬФОКСИДЫ ИЗ
 ДИТИОКЕТАЛЕЙ [3.2.0]ГЕПТ-2-ЕН-6-ОНА И ЕГО ЭПОКСИДА

In the course of studies of optical resolution of the known prostaglan-
 din intermediate, bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one, thioketales (1) and (2)
 were oxidized in the modified Sharpless oxidation conditions [1]
 (*t*-BuO₂H:Ti/O *i*-Pr/4:(—)-DET:substrate 2:1:4:5) and the following three
 diastereomers (3a—c and 4a—c, respectively) were obtained after separa-
 tion on silica gel (CCL₄:acetone 10:1—6:1).

The structures of these diastereomers were determined by ¹H and ¹³C
 NMR spectra by various 2D methods.



Judging by the molecular modelling the formation of the fourth diaste-
 reomer was hindered for steric reasons.

NMR data and optical activity of the diastereomers obtained

	¹ H ₅	¹ H _{7exo}	¹ H _{7endo}	¹³ C ₅	¹³ C ₇	[α] _D ²⁰ (<i>t</i> , °C; C, %; CHCl ₃ , 11)
(1)	3.33	3.08	3.32	52.5	47.3	—
(2)	3.36	2.89	2.80	55.9	41.0	—
(3a)	3.83	2.89	2.05	37.8	38.4	+3.7 (26;6)
(3b)	2.93	3.32	2.03	43.0	34.4	+17 (27;5)
(3c)	3.25	2.64	2.93	48.5	34.9	+33 (27;5)
(4a)	3.78	2.63	2.37	41.4	32.8	0
(4b)	3.11	3.29	2.48	46.1	27.8	+53 (14;4)
(4c)	3.21	2.55	3.23	53.8	28.6	+3.3 (26;1.5)

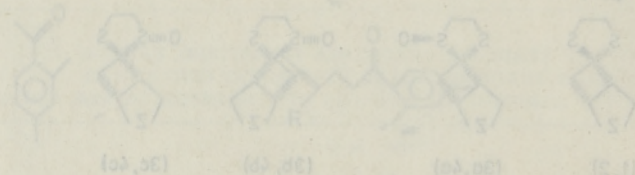
The results obtained show that the oxidation in the system under study proceeds with moderate regioselectivity and high stereoselectivity in respect to one diastereomer formed. This requires further studies to explain the steric background of stereoselectivity.

REFERENCES

1. Bortolini, O. a. o. Asymmetric oxidation of 1,3-dithiolanes. A route to the optical resolution of carbonyl compounds // *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, N 51, 6257—6260.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry

Received
Nov. 28, 1988



Условия алкилирования: время 12 часов, температура 25°C, 1-хлор-3-метил-2-бутен и 1-хлор-2,3-диметил-2-бутен в качестве алкилирующих агентов, а также 0.1 M NaOH в качестве катализатора.

Судя по результатам моделирования, образование четвертого диастереомера было обусловлено стерическими факторами.

1. Бортolini, О. А. и др. Асимметричное окисление 1,3-дитиоланов в качестве маршрута к оптической резолуции карбонильных соединений // *Тетраэдрон Лейт.*, 1986, 27, N 51, 6257—6260.
2. Андреев, В. М. *Синтез и свойства 1,3-дитиоланов*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. М.: Изд-во АН СССР, 1972. 8 с.

Соединение	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$
(1)	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33
(2)	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
(3a)	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
(3b)	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
(3c)	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35
(4a)	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70
(4b)	3.11	3.11	3.11	3.11	3.11	3.11
(4c)	3.31	3.31	3.31	3.31	3.31	3.31