

**АСИММЕТРИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ [4+2]-ПРИСОЕДИНЕНИЯ  
ЦИКЛОАЛКИЛАКРИЛАТОВ К ЦИКЛОПЕНТАДИЕНУ****И.Г.АЮБОВ, Ш.С.НАСИБОВ,  
А.Г.ГАСАНОВ, Э.Г.МАМЕДОВ, Р.З.БАБАЕВА***Бакинский Государственный Университет  
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева  
НАН Азербайджана*

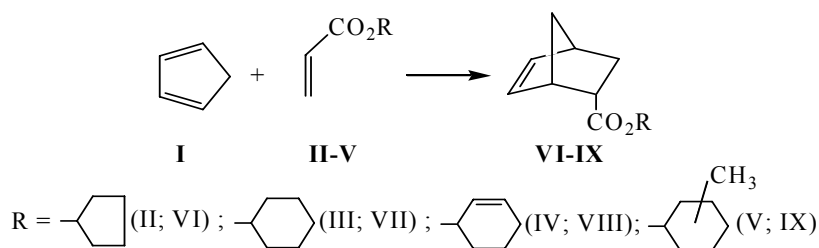
*Осуществлен стерео- и энантиоселективный синтез циклоалкиловых эфиров бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-карбоновой кислоты на основе асимметрической реакции Дильса-Альдера в присутствии хиральных катализаторов. Определены их физико-химические показатели. Структура полученных соединений подтверждены методами ИК- и ПМР-спектроскопии.*

Производные норборнена имеют структурное сходство с многочисленными представителями природных соединений терпенового ряда и входят в состав некоторых лекарственных препаратов, что обусловлено наличием фармакологических свойств у соединений бицикло[2.2.1]-гепт-5-енового ряда [1-3].

В этом отношении синтез норборненовых производных на основе реакции [4+2]-циклоприсоединения имеет очень важное практическое значение. Наиболее перспективным и бурно развивающимся вариантом этой реакции является ее асимметрический вариант, являющийся универсальным методом получения алициклических соединений в энантиомерно чистой форме.

В продолжении исследований в области асимметрической реакции Дильса-Альдера [4-6] был осуществлен стерео- и энантиоселективный синтез циклоалкиловых эфиров бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-карбоновой кислоты.

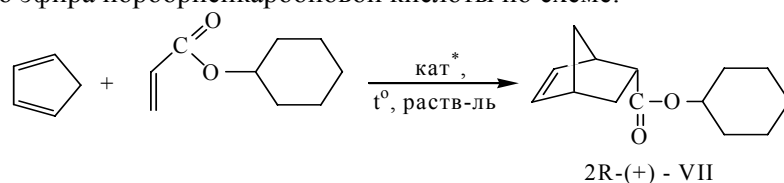
Синтез рацемических эфиров норборненкарбоновой кислоты проводили по схеме:



Физико-химические показатели соединений (VI-IX) представлены в табл. 1.

В ИК-спектрах полученных соединений полосы поглощения C=O группы наблюдаются в области 1700-1740  $\text{см}^{-1}$ , а связи C=C в области 1550-1580  $\text{см}^{-1}$ . Сигналы протонов при двойной связи в спектрах ПМР проявляются в области 5,85-5,92 м.д., а протоны в голове мостика в области 2,6-2,9 м.д. в виде мультиплета.

Асимметрической реакцией Дильса-Альдера в присутствии хиральных катализаторов был проведен энантиоселективный синтез циклогексилового эфира норборненкарбоновой кислоты по схеме:



кат\* –  $\text{VBr}_2\text{OMent}$ ,  $\text{AlCl}_2\text{OMent}$

раств-ль –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

темп-ра – -40: (+20°C).

Изучено влияние различных параметров реакции на оптический и химический выходы полученного аддукта. Показано, что определяющим фактором является температура, тогда как природа растворителя и тип катализатора оказывают незначительное влияние. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, с увеличением температуры оптический выход аддукта увеличивается.

Изучена биологическая активность синтезированных аддуктов в отношении различных микроорганизмов и установлено, что синтезированные эфиры обладают более высокой антимикробной активностью по сравнению с известными бактерицидными препаратами.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в области 4000-400  $\text{см}^{-1}$  для образцов в тонкой пленке или таблетках с бромидом калия. Спектры ПМР записаны на радиоспектрометре марки Jeol-FT-80 А (80 МГц), стандарт  $\text{D}_2\text{O}$ , растворитель  $\text{CCl}_4$ . Оптическое вращение измеряли на поляриметре Perkin-Elmer-141.

**Таблица 1**

**Физико-химические показатели синтезированных соединений (VI-IX)**

Соединение	Брутто-формула	Ткип., °С (мм рт.ст.)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
VI	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	104-105 (10)	0,9794	1,4615	85	70,47	9,63	70,00	10,00
VII	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	115-117 (20)	1,0353	1,4900	83	76,91	8,75	76,36	9,09
VIII	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	118-120 (20)	1,0215	1,5010	90	76,82	7,79	77,06	8,26
IX	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	144-145 (5)	1,0842	1,4885	87	77,43	8,15	76,92	9,38

**Таблица 2**

**Влияние параметров реакции на общий и оптический выходы синтезированного аддукта (VII<sup>a</sup>)**

Диенофил	Температура, °С	Растворитель	Катализатор	Выход, %	Оптический выход, %	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> , EtOH, °
III	-40	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BBr <sub>2</sub> Oment	85	50	+ 35,3
III	-20	/-/	/-/	86	47	+ 33,4
III	-10	/-/	/-/	87	45	+ 31,9
III	0	/-/	/-/	88	42	+ 29,6
III	20	/-/	AlCl <sub>2</sub> Oment	88	35	+ 24,8
III	20	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	/-/	89	34	+ 23,6
III	20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	/-/	89	35	+ 24,8

$\text{AlCl}_2\text{OMent}$  и  $\text{BBr}_2\text{OMent}$  получены по [7]:  $\alpha_D^{20} = -73,5^\circ$  (с. 1.2,  $\text{CHCl}_3$ ).

**Циклогексиловый эфир бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-карбоновой кислоты (VII).** К 7,7 г (0,05 моль) соединения (III) медленно по каплям добавляли 3,3 г (0,05 моль) свежеполученного цикlopentadiена (ЦПД). После вакуумной перегонки синтезированного аддукта получали 9,13 г соединения (VII), выход 83%, т.кип. 115-117°C (20 мм рт.ст),  $n_D^{20}$  1,4900,  $d_4^{20}$  1,0353.

Соединения (VI-IX) получены аналогично.

**2R-(+)-циклогексиловый эфир бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-карбоновой кислоты (VII<sup>a</sup>).** К раствору 7,7 г (0,05 моль) соединения (III) в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляли 4 г (0,0125 моль)  $\text{BBr}_2\text{OMent}$  в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при температуре -40°C. Затем к смеси по каплям добавляли 3,3 г (0,05 моль) раствора свежеперегнанного ЦПД в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Перемешивание продолжали 0,5 ч. Смесь обрабатывали разбавленным раствором  $\text{HCl}$ , промывали дистиллированной водой, сушили  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 9,57 г соединения (VII<sup>a</sup>), выход 87%, оптический выход 50%,  $[\alpha]_D^{20} = +35,3^\circ$  (с. 1.5,  $\text{EtOH}$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тандура С.И., Шумской Я.Н., Литвин Е.Ф. // Изв. РАН, сер.хим, 2001, №6, с.971.
2. Касьян А.О., Тарабара И.Н., Зленко Е.Т. // ЖОрХ, 2002, т.38, в.2, с.185.
3. Касьян А.О., Исаев А.К., Касьян Л.И. // ЖОрХ, 2002, т.38, в.4., с.579.
4. Мамедов Э.Г. // Аз.хим.журнал, 2001, №3, с.27.
5. Мамедов Э.Г. // Аз.хим.журнал, 2002, №1, с.43.
6. Мамедов Э.Г. // ЖОрХ, 2002, т.38, в.1, с.25.
7. Nasipuri D., Sarkar G., Chosh C.K. // Tetrahedron Lett., 1967, v.8, N46, p.5189.

#### TSİKLOALKİLAKRİLATLARIN TSİKLOPENTADIEN İLƏ [4+2]-BİRLƏŞMƏ ASİMMETRİK REAKSİYASI

İ.H.ƏYYUBOV, Ş.S.NƏSİBOV, A.H.HƏSƏNOV,  
E.H.MƏMMƏDOV, R.Z.BABAYEVA

#### ANNOTASIYA

Norborenkarbon turşusunun tsikloalkil efirlərinin stereoizomerlərinin və xiral katalizatorların ( $\text{AlCl}_2\text{OMent}$ ,  $\text{BBr}_2\text{OMent}$ ) iştirakı ilə onların optiki aktiv formaları alınmışdır. Sintez olunmuş efirlərin fiziki-kimyəvi xassələri, tərkib və quruluşları element analiz İQ və PMR <sup>1</sup>H spektroskopiyaya üsulları ilə təyin edilmişdir.

#### ASYMMETRIC REACTION OF [4+2]-ADDITION

## **OF CYCLOALKYLACRYLATES TO CYCLOPENTADIENE**

**I.G.AYUBOV, Sh.S.NASIBOV, A.G.GASANOV,  
E.G.MAMEDOV, R.Z.BABAYEVA**

### **ABSTRACT**

The stereo- and enantioselective synthesis of cycloalkyl ethers of bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carboxylic acid has been carried out by the asymmetric Diels-Alder reaction in the presence of chiral catalysts. Their physical-chemical indices have been determined. The structure of ethers obtained has been proved by the data of elementary analysis as well as IR- and PMR-spectroscopic methods.