

УДК 547.678.2

В. В. Тарасюк, М. А. Китайка, И. А. Соценко, В. В. Ведута, Н. Ф. Федько
Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, кафедра органической химии, Дворянская 2, 65082, Одесса, Украина, e-mail: vera.veduta@gmail.com

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5-БРОМ- И 5-ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ТРАНС-АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИОЛА

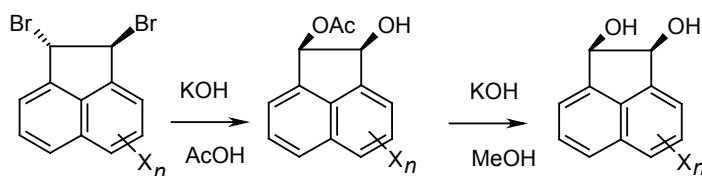
транс-5-Бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диолы получены с помощью двух методов (дигидроксилированием 5-хлор- и 5-бромпроизводных аценафтилена и восстановлением 5-бромаценафтенхинона). Показано, что 5-бром- и 5-хлорпроизводные *транс*-аценафтен-1,2-диола имеют более низкие температуры плавления, смещенные в слабое поле сигналы метиновых протонов в ЯМР ^1H спектрах и раздвоение полосы валентных колебаний ОН-групп в ИК-спектрах по сравнению с соответствующими производными *цис*-аценафтен-1,2-диола.

Ключевые слова: гидролиз, дигидроксилирование, стереоизомеры, аценафтен-1,2-диол.

ВВЕДЕНИЕ

1,2-Дигидроксипроизводные аценафтена (аценафтен-1,2-диолы) находят применение как в органическом синтезе [1], так и в качестве модельных соединений для изучения механизмов реакций [2-5]. В частности, они являются продуктами биохимического окисления аценафтена, аценафтилена и поэтому используются для моделирования биохимических процессов метаболизма этих углеводов в клетках живых организмов [2,3]. Также 1,2-диолы являются продуктами реакции гидролиза эпоксидных соединений и поэтому используются для изучения механизма раскрытия эпоксидного цикла [4,5]. На основе 1,2-аценафтендиола синтезированы макроциклические краун-эфир [1].

Для незамещенного аценафтен-1,2-диола описаны оба диастереомера – *цис*- и *транс*-, разработаны различные методы их синтеза, в том числе и стереоселективные. Для галогензамещенных аценафтендиола известны лишь *цис*-изомеры. Общим методом их получения является ацетолит 1,2-дибромпроизводных с последующим гидролизом [6-8].

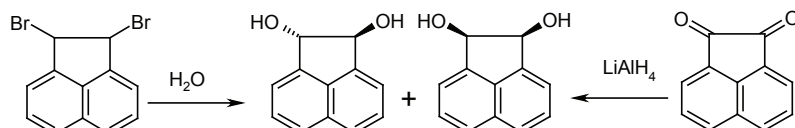


X=H, Br, Cl, F; n=1-3

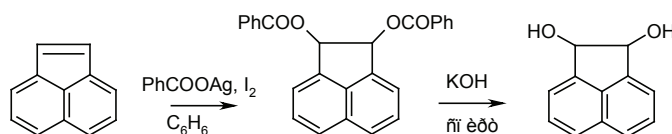
Транс-изомеры галогенпроизводных аценафтен-1,2-диола на момент начала настоящей работы описаны не были. В 2010 г. вышла статья китайских авторов Wang et al., где описано получение и свойства *транс*-(1*S*,2*S*)-5-бром-1,2-аценафтендиола, однако способ его получения нельзя назвать практичным: он состоит в биохимическом восстановлении 5-бромаценафтенхинона пекарскими дрожжами [9]. Поэтому поиск химического пути синтеза галогенпроизводных *транс*-1,2-аценафтендиола

является актуальным. Настоящая работа посвящена получению *транс*-изомеров 5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диола.

Впервые незамещенные *цис*- и *транс*-1,2-аценафтендиолы были получены при кипячении 1,2-дибромаценафтена с водой [10]. Известно также, что смесь *цис*- и *транс*-1,2-аценафтендиолов образуется при восстановлении аценафтенхинона алюмогидридом лития [11] и амальгамой натрия [12].



Индивидуальные *цис*- и *транс*-аценафтен-1,2-диолы можно также получить по реакции дигидроксирования аценафтилена по Прево-Вудворду [2, 13]:



По данным работы [2], если незамещенный аценафтилен реагирует с бензоатом серебра и йодом при комнатной температуре, наблюдается образование бензоата *цис*-аценафтен-1,2-диола. А при 80 °С образуется бензоат *транс*-аценафтен-1,2-диола. Щелочной гидролиз каждого бензоата приводит к соответствующему 1,2-аценафтендиолу.

Пользуясь различной реакционной способностью атомов галогена в ароматическом кольце и этиленовом мостике аценафтена, а также достаточной удаленностью 5 положения ароматического ядра от реакционных центров в положениях 1 и 2, мы предположили, что стереоизомерные 5-галогензамещенные 1,2-аценафтендиолы можно получить аналогично незамещенным.

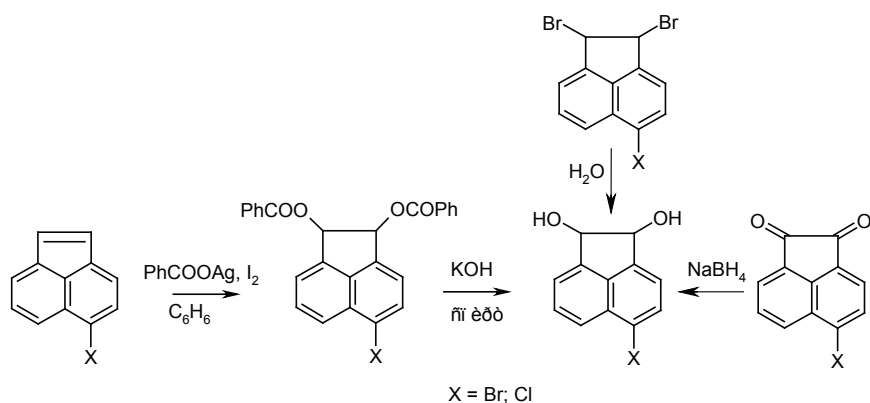
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Растворители квалификации “ч” использовали без дополнительной очистки. Температуру плавления измеряли в приборе ПТП. ИК-спектры регистрировали на приборе Perkin Elmer в таблетках с KBr и NICOLET 6700 FT/IR с приставкой НПВО. ЯМР ¹H спектры регистрировали на приборе Bruker WM400 с рабочей частотой 400 МГц в растворе ДМСО-d₆ с тетраметилсиланом (ТМС) в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры (ЭУ) регистрировали на масс-спектрометре MX-1321 с прямым введением образца. Энергия ионизации 70 эВ, температура испарителя 220 °С. ТСХ делали на пластинках Silufol UV₂₅₄. Бензоат серебра получали по методу [14] и сушили в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой до постоянной массы. *транс*-1,2,5-Трибромаценафтен и 1,2-дибром-5-хлораценафтен получали фотохимическим бромированием 5-бром- и 5-хлораценафтена по методу [15, 16] соответственно. 5-Бромаценафтилен и 5-хлораценафтилен получали дебромированием 1,2,5-трибром- и 1,2-дибром-5-хлораценафтена цинком в уксусной кислоте [17]. 5-Бромаценафтенхинон получали бромированием аценафтенхинона по методу [18]. *Цис*-изомеры 5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диола получали ацетоллизом соответствующих 1,2-дибромпроизводных с последующим гидролизом по методу [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате кипячения *транс*-1,2,5-трибромаценафтена и 1,2-дибром-5-хлораценафтена в воде мы получили соответствующие *цис*-1,2-диолы. Выделить из продуктов гидролиза *транс*-диолы нам не удалось. Реакцией 5-бром- и 5-хлораценафтиленов с йодом и бензоатом серебра в бензоле (при нагревании) с последующим гидролизом нами были получены смеси *цис*- и *транс*-1,2-диолов, которые удалось разделить хроматографически и выделить *транс*-изомеры 5-бром- и 5-хлор-аценафтен-1,2-диолов. Выход *транс*-диолов оказался низким (10-15%), что заставило продолжить поиски удобного метода получения *транс*-изомеров.

Такой метод мы нашли, используя реакцию восстановления 5-бромаценафтенхинона, заменив использованный в работе [11] алюмогидрид лития на более доступный и простой в обращении борогидрид натрия в изопропаноле.



В результате восстановления 5-бромаценафтенхинона борогидридом натрия получили продукт с т.пл. 190-193 °С, который по R_f и по ЯМР ^1H спектру не отличался от *транс*-диола, полученного при реакции дигидроксилирования по Прево. Это говорит о том, что нами был найден метод получения *транс*-5-бромаценафтен-1,2-диола без примеси *цис*-изомера. Таким образом, можно заключить, что восстановление 5-бромаценафтенхинона борогидридом натрия является наиболее удобным методом синтеза *транс*-5-бромаценафтен-1,2-диола. Этот метод отличается стереоселективностью, отсутствием побочных продуктов и вследствие этого, достаточно высоким выходом.

Полученные *транс*-5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диолы как и ожидалось, имеют практически одинаковые масс-спектры с *цис*-изомерами, но существенно отличаются от них спектрами ЯМР ^1H , ИК и температурами плавления (см. табл. 1).

Из таблицы видно, что 5-бром- и 5-хлорпроизводные *транс*-аценафтен-1,2-диола имеют более низкие температуры плавления. Сигналы метиновых протонов H^1 и H^2 в ЯМР ^1H спектрах *транс*-5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диолов смещены в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах *цис*-диолов. В ИК спектрах галогенпроизводных *транс*-диолов наблюдаются две полосы валентных колебаний ОН-групп, в то время как в ИК спектрах соответствующих *цис*-диолов наблюдается лишь одна широкая полоса.

Таблица 1

Физико-химические свойства *цис*- и *транс*-5-бром- и 5-хлораценафтен-1,2-диолов

Спектр	<i>транс</i> -5-бромаценафтен-1,2-диол	<i>цис</i> -5-бромаценафтен-1,2-диол
¹ H ЯМР (400 МГц, ДМСО- <i>d</i> ₆), м.д.	7.85 (d, $J_{6,7} = 7.7$ Гц, 1H, H ⁶), 7.80 (d, $J_{3,4} = 7.3$ Гц, 1H, H ⁴), 7.73 (dd, $J_{6,7} = 7.7$ Гц, $J_{7,8} = 6.7$ Гц, 1H, H ⁷), 7.55 (d, $J_{7,8} = 6.7$ Гц, 1H, H ⁸), 7.37 (d, $J_{3,4} = 7.3$ Гц, 1H, H ³), 5.92 (t, $J = 8.1$ Гц, 2H, H ¹ , H ²), 5.18 (d, $J = 6.5$ Гц, 1H, OH), 5.12 (d, $J = 6.5$ Гц, 1H, OH)	7.83 (d, $J_{6,7} = 8.3$ Гц, 1H, H ⁶), 7.80 (d, $J_{3,4} = 7.3$ Гц, 1H, H ⁴), 7.70 (dd, $J_{6,7} = 8.3$ Гц, $J_{7,8} = 7.2$ Гц, 1H, H ⁷), 7.56 (d, $J_{7,8} = 7.2$ Гц, 1H, H ⁸), 7.4 (d, $J_{3,4} = 7.3$ Гц, 1H, H ³), 5.15-5.35 (m, 4H, H ¹ , H ² , 2OH)
ИК(КВГ), см ⁻¹	3226 , 2912, 1427, 1333, 1105, 777	3335 , 3204 , 2921, 1434, 1330, 1105, 776
ИК(НПВО), см ⁻¹	3140 , 2893, 1424, 1325, 1293, 1101, 1040, 796, 777	3312 , 3170 , 2919, 1428, 1328, 1100, 762
Масс-спектр, m/z (интенсивность, %)	266 (60), 264 (62), 248 (61), 246 (62), 235 (25), 167 (45), 139 (100), 128(60), 69 (30)	266 (60), 264 (59), 248 (62), 246 (62), 235 (25), 167 (45), 139 (100), 128 (60), 70 (25)
Т.пл., °С	180 – 181	217 – 218
	<i>транс</i> -5-хлораценафтен-1,2-диол	<i>цис</i> -5-хлораценафтен-1,2-диол
¹ H ЯМР (400 МГц, ДМСО- <i>d</i> ₆)	7.87 (d, $J_{6,7} = 7.7$ Гц, 1H, H ⁶), 7.71 (m, 2H, H ⁷ , H ⁴), 7.55 (d, $J_{7,8} = 6.7$ Гц, 1H, H ⁸), 7.43 (d, $J_{3,4} = 7.3$ Гц, 1H, H ³), 5.91 (t, $J = 6.5$ Гц, 2H, H ¹ , H ²), 5.18 (d, $J = 4.5$ Гц, 1H, OH), 5.12 (d, $J = 5.5$ Гц, 1H, OH)	7.89 (d, $J_{6,7} = 8.2$ Гц, 1H, H ⁶), 7.69 (dd, $J_{6,7} = 8.2$ Гц, $J_{7,8} = 7$ Гц, 1H, H ⁷), 7.60 (d, $J_{3,4} = 7.3$ Гц, 1H, H ⁴), 7.57 (d, $J_{7,8} = 7$ Гц, 1H, H ⁸), 7.44 (d, $J_{3,4} = 7.3$ Гц, 1H, H ³), 5.15-5.35 (m, 4H, H ¹ , H ² , 2OH)
ИК(КВГ), см ⁻¹	-	3326 , 3186 , 2922, 1432, 1331, 1104, 778, 765
Т.пл., °С	176 – 177	215 – 216

МЕТОДИКИ СИНТЕЗОВ

Гидролиз транс-1,2,5-трибромаценафтена. К 0,98 г (0,0025 моль) транс-1,2,5-трибромаценафтена в колбе на 250 мл добавили 100 мл воды и кипятили с обратным холодильником 12 часов. После охлаждения отфильтровали выпавший кристаллический продукт массой 0,1 г. К смолообразному остатку в колбе добавили еще 100 мл воды и кипятили с обратным холодильником еще 10 часов. Отфильтровали выпавший после охлаждения осадок массой 0,05 г. Получили смесь *цис*- и *транс*-5-бромаценафтен-1,2-диолов общей массой 0,15 г (22 %), т.пл. = 176-177 °С.

Гидролиз транс-1,2,5-трибромаценафтена при 80-85°С. К 0,5 г (0,0013 моль) транс-1,2,5-трибромаценафтена прилили 50 мл воды. В колбу поместили магнитную мешалку и нагревали смесь до 80-85 °С на протяжении 10 часов. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом, экстракт сушили безводным сульфатом натрия, отфильтровывали осушитель, упаривали растворитель до начала выпадения кристаллов. Отфильтровывали образовавшиеся бесцветные иголки *цис*-5-бромаценафтен-1,2-диола массой 0,09 г (25 %). Т.пл. 217-218 °С (этилацетат) [6].

Гидролиз транс-1,2-дибром-5-хлораценафтена. К 0,6 г (0,0017 моль) транс-1,2-дибром-5-хлораценафтена приливали 60 мл воды. В колбу поместили магнитную мешалку и нагревали до 80-85 °С на протяжении 10 часов. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом, экстракт сушили безводным сульфатом натрия, отфильтровывали осушитель и упарили растворитель до начала выпадения кристаллов. Отфильтровывали образовавшиеся бесцветные иголки *цис*-5-хлораценафтен-1,2-диола массой 0,1 г (26 %). Т.пл. 215-216 °С [6].

транс-5-Бромаценафтен-1,2-диол (реакция Прево). К кипящему раствору 1,5 г (0,006 моль) бензоата серебра в 30 мл бензола добавили 0,7 г (0,003 моль) 5-бромацетилена и 0,77 г (0,003 моль) йода, смесь перемешивали при 80 °С на протяжении 2 часов. Полноту прохождения реакции контролировали хроматографически с помощью тонкослойной хроматографии в системе ацетон:гексан (1:4). После охлаждения реакцию смесь отфильтровали от осадка иодида серебра. Фильтрат упарили. Весь получившийся дибензоат поместили в колбу объемом 100 мл и растворили при нагревании до температуры кипения в 20 мл этанола, добавили раствор 1 г КОН в 15 мл спирта. Реакционную смесь кипятили 1,5 ч и оставили при комнатной температуре на 2 дня. Затем реакцию смесь разбавили трёхкратным количеством воды, нейтрализовали до pH=7 разбавленной соляной кислотой и экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирный экстракт упарили.

Продукт очищали кристаллизацией из этилацетата. Получили светло-желтые кристаллы, т.пл. 176-179 °С. Выход: 0,16 г (8 %)

Маточный раствор хроматографировали в колонке с силикагелем, используя в качестве элюента смесь ацетон:гексан=1:5. Выделили еще 0,08 г бледно-желтого вещества с т.пл.=176-179°С. Суммарный выход: 0,24 г (11%). С помощью препаративной ТСХ в системе ацетон-гексан (1:4) получили чистый *транс*-5-бромаценафтен-1,2-диол, Т. пл. = 180 – 181 °С.

транс-5-Хлораценафтен-1,2-диол (реакция Прево). К кипящему раствору 1,26 г (0,0055 моль) бензоата серебра в 25 мл бензола добавили 0,485 г (0,0026 моль) 5-хлорацетилена и 0,71 г (0,0028 моль) йода, смесь перемешивали при 80°С на протяжении 2 часов. После охлаждения реакцию смесь отфильтровывали от осадка иодида серебра и упарили досуха. Выделили 1,1 г (98,8 %) дибензоата *транс*-5-хлораценафтен-1,2-диола (0,00257 моль). 1,0 г (0,0021 моль) Дибензоата растворили в 50 мл этилового спирта и прилили 0,72 г (0,013 моль) гидроксида калия в 30 мл спирта и оставили на 2 дня. Реакционную смесь кон-

центрировали до объема 30 мл и разбавили 100 мл воды. Органический продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (порциями по 30 мл, всего 180 мл). Эфирный экстракт сушили хлоридом кальция, отфильтровали и упарили. Выделили 0,5 г (97 %) сырого транс-5-хлораценафтен-1,2-диола. С помощью препаративной ТСХ в системе ацетон-гексан (1:4) получили чистый транс-5-хлораценафтен-1,2-диол, Т. пл. = 176 – 177 °С.

Транс-5-бромаценафтен-1,2-диол (восстановление 5-бромаценафтенхинона). К раствору 0,3 г (0,0078 моль) NaNH_4 в 50 мл изопропанола в круглодонной колбе при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре добавили 1,15 г (0,0063 моль) 5-бромаценафтенхинона. Полноту протекания реакции контролировали хроматографически в системе ацетон:гексан (1:2). Через 1 ч реакционную смесь вылили в 250 мл воды и добавили 0,2 г NaOH. Выпавший осадок отфильтровали. Получили практически чистый продукт с т.пл. = 183-186 °С (после кристаллизации из этилацетата т.пл. 190-193 °С). Выход: 0,66 г (57 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber G., Sheldrick G. M., Merz A., Dietl F. The Crystal Structure of a Complex between 2,3,11,12-(Bis-1,2-acenaphtho)-18-crown-6 and Potassium Isothiocyanate // Inorg. Chim. Acta. – 1984. – Vol. 90, N 1. – P. L1 – L3. doi:10.1016/S0020-1693(00)80709-4.
2. Hopkins R.P., Brooks C.J.W., Young L. Biochemical Studies of Toxic Agents. 13. The Metabolism of Acenaphthylene // Biochem. J. – 1962. – Vol. 82. – P. 457 – 466. http://dx.doi.org/10.1042/bj0820457
3. El-Bayoumy K., Hecht S.S. Identification of Mutagenic Metabolites Formed by C-Hydroxylation and Nitroreduction of 5-Nitroacenaphthene in Rat Liver // Cancer Research. – 1982. – Vol. 42. – P. 1243 – 1248.
4. Whalen D., Doan L., Poulose B., Friedman S., Gold A., Sangaiah R., Ramesha A.R., Sayer J.M., Jerina D.M. Mechanisms of Solution Reactions of Cyclopenta[cd]pyrene Oxide and Acenaphthylene Oxide // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2000. – Vol. 21. – P. 43– 52. http://dx.doi.org/10.1080/10406630008028522.
5. Zhao C., Whalen D. Transition State Effects in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of 5-Methoxyacenaphthylene 1,2-Oxide: Implications for the Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cyclopenta[cd]pyrene 3,4-Oxide // Chem. Res. Toxicol. – 2006. – Vol. 19, N 2. – P. 217 – 222. http://dx.doi.org/10.1021/tx050281u
6. Петренко Г.П., Аникин В.Ф. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. II. 5-Галогенозамещенные аценафтиленгликоля // Журн. орган. химии. – 1973. – Т. 9, № 4. – С. 786 – 791.
7. Петренко Г.П., Аникин В.Ф. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. III. 3-Галогенозамещенные аценафтиленгликоля // Журн. орган. химии. – 1974. – Т. 10, № 2. – С. 367–370.
8. Аникин В.Ф., Левандовская Т.И. 1,2-Производные аценафтилена. Синтез и свойства 4-, 3,5-, 5,6- и 3,5,6-бромпроизводных аценафтен-1,2-диола // Журн. орган. химии. – 1988. – Т. 24, №1. – С. 174–181.
9. Wang L., Wang X., Cui J., Ren W., Meng N., Wang J., Qian X. Preparation of chiral trans-5-substituted-acenaphthene-1,2-diols by baker's yeast-mediated reduction of 5-substituted-acenaphthylene-1,2-diones // Tetrahedron: Asymmetry. – 2010. – Vol. 21. – P. 825–830. http://dx.doi.org/10.1016/j.tetasy.2010.04.048
10. Graebe C., Jequier J. Notiz über Acenaphthenglycol // Lieb. Ann. – 1896. – Bd. 290. – S. 205–206. http://dx.doi.org/10.1002/jlac.18962900210
11. Hayward L.D., Csizmadia J.G. The Conformation of 1,2-Acenaphthene Derivatives and Steric Interaction of Contiguous Nitroxy Groups // Tetrahedron. – 1963. – Vol. 19. – P. 2111–2121. https://doi.org/10.1016/0040-4020(63)85026-7
12. Jack K.M., Rule H. G. Stereochemistry of the Acenaphthylene and Tetra-hydroacenaphthylene Glycols. Part I // J. Chem. Soc. – 1938. – P.188-192. http://dx.doi.org/10.1039/JR9380000188.
13. Gunstone F.D., Morris L.J. Fatty acids. Part V. Applications of the Woodward cis-Hydroxylation Procedure to Long-chain Olefinic Compounds // J. Chem. Soc. – 1957. – P. 487–490. doi: 10.1039/JR9570000487
14. Физер Л., Физер М. Реагенты органического синтеза. – М: Мир, 1970. – Т. 1. – С. 102–103.
15. Петренко Г.П., Муругова А.А. Исследование в области прямого синтеза бромзамещенных аценафтена. // Журн. орган. химии. – 1969. – Т. 5, № 11. – С. 2023-2025.
16. Петренко Г.П., Тельнюк Е.Н. Некоторые галоидпроизводные аценафтилена. // Журн. орган. химии. – 1967. – Т. 3, № 2. – С.180–181.
17. Аникин В. Ф., Фадель М. А. 1,2-Производные аценафтилена XII. Дебромирование галогензамещенных Е-1,2-дибромаценафтена // Журн. орган.химии. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 273–275.
18. Rule H. G., Thompson S. B. Acenaphthenone and Acenaphthenequinone // J. Chem. Soc. – 1937. – P. 1761–1763. http://dx.doi.org/10.1039/JR9370001761

Стаття надійшла до редакції 24.05.2017

V. V. Tarasyuk, M. O. Kitayka, I. O. Sotsenko, V. V. Veduta, N. F. Fed'ko
Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, кафедра органічної хімії,
Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна; e-mail: vera.veduta@gmail.com

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 5-БРОМ- ТА 5-ХЛОРЗАМІЩЕНИХ ТРАНС-АЦЕНАФТЕН-1,2-ДІОЛА

транс-5-Бром- і 5-хлораценафтен-1,2-діоли отримано за допомогою двох методів (дигідроксилюванням 5-хлор- і 5-бромаценафтилену, відновленням 5-бром-аценафтенхінону). Показано, що 5-бромо- і 5-хлоропохідні *транс*-аценафтен-1,2-діола мають нижчі температури плавлення, зміщення в слабе поле сигналів метинових протонів в ЯМР ¹H спектрах і роздвоєння смуги валентних коливань ОН-груп в ІЧ-спектрах в порівнянні з відповідними 5-галогенопохідними *цис*-аценафтена-1,2-діола.

Ключові слова: гідроліз, дигідроксилювання, стереоізомери, аценафтен-1,2-діол.

V. V. Tarasyuk, M. A. Kitayka, I. A. Sotsenko, V. V. Veduta, N. F. Fed'ko
I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Organic Chemistry, Dvoryanska St. 2, 65082, Odessa, Ukraine; e-mail: vera.veduta@gmail.com

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 5-BROMO- AND 5-CHLORO- DERIVATIVES OF TRANS-ACENAPHTHENE-1,2-DIOL

We carried out transformations that describe the preparation of an unsubstituted *trans*-acenaphthene-1,2-diol using 5-bromo- and 5-chloro-substituted starting materials. Thus, by the reflux of *trans*-1,2,5-tribromacenaphthene and 1,2-dibromo-5-chlorocenaphthene in water we obtained the corresponding 1,2-diols, which are considered to be *cis*-isomers by melting points and NMR ¹H-spectra. So hydrolysis of *trans*-1,2,5-tribromo- and 1,2-dibromo-5-chloroacenaphthenes leads to very moderate yields of 1,2-diols (25-26%) with undesired *cis*-stereoselectivity. By the reaction of 5-bromo- and 5-chlorocenaphthylenes with iodine and silver benzoate in benzene followed by hydrolysis, we obtained mixtures of *cis*- and *trans*-1,2-diols which were separated chromatographically and *trans*-isomers of 5-bromo- and 5-chloro-acenaphthene-1,2-diols were firstly isolated. The yield of *trans*-diols was low (10-15%), which led us to the search for a convenient method for preparation of *trans*-isomers.

We found this method using the reduction reaction of 5-bromoacenaphthenequinone, replacing the explosive and non-selective reductant lithium aluminum hydride by a more selective and easy-to-handle sodium borohydride in isopropanol. Reduction of 5-bromocenaphthenequinone with sodium borohydride leads to a substantially pure *trans*-5-bromoacenaphthene-1,2-diol in a rather high yield (57% after re-crystallization).

trans-5-Bromo- and 5-chloroacenaphthene-1,2-diols were analyzed by the complex of physical and chemical methods. It is shown that the *trans*-5-bromo- and 5-chloroacenaphthene-1,2-diols have essentially the same mass spectra with *cis* isomers, but substantially differ from them by melting points, IR and ¹H NMR spectra. Melting points of *trans*-diols are generally lower than of *cis*-diols. In IR spectra *cis*-diols have two characteristic bands of O-H groups (due to association via intramolecular and intermolecular hydrogen bonds) whereas *trans*-isomers have only one broad band (only intermolecular hydrogen bonds are possible). In ¹H NMR spectra significant differences in the region of the methyne protons at C1 and C2 are noticeable – their signals in the spectrum of the *trans*-diol are shifted to a weak field in comparison with the *cis*-isomer.

Keywords: hydrolysis, dihydroxylation, stereoisomers, acenaphthene-1,2-diol.

REFERENCES

1. Weber G., Shelderick G.M., Merz A., Dietl F. *The Crystal Structure of a Complex between 2,3,11,12,-(Bis-1,2-acenaphtho)-18-crown-6 and Potassium Isothiocyanate*. Inorg. Chim. Acta., 1984, vol. 90, no. 1, pp. L1 – L3. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80709-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80709-4)
2. Hopkins R.P., Brooks C.J.W., Young L. *Biochemical Studies of Toxic Agents. 13. The Metabolism of Acenaphthylene*. Biochem. J., 1962, vol. 82, pp. 457-466. <http://dx.doi.org/10.1042/bj0820457>
3. El-Bayoumy K., Hecht S.S. *Identification of Mutagenic Metabolites Formed by C-Hydroxylation and Nitroreduction of 5-Nitroacenaphthene in Rat Liver*. Cancer Research, 1982, vol. 42, pp. 1243-1248.
4. Whalen D., Doan L., Poulouse B., Friedman S., Gold A., Sangaiah R., Ramesha A.R., Sayer J.M., Jerina D.M. *Mechanisms of Solution Reactions of Cyclopenta[cd]pyrene Oxide and Acenaphthylene Oxide*. Polycyclic Aromatic Compounds, 2000, vol. 21, pp. 43-52. <http://dx.doi.org/10.1080/10406630008028522>
5. Zhao C., Whalen D. *Transition State Effects in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of 5-Methoxyacenaphthylene 1,2-Oxide: Implications for the Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cyclopenta[cd]pyrene 3,4-Oxide*. Chem. Res. Toxicol., 2006, vol. 19, no. 2, pp. 217-222. <http://dx.doi.org/10.1021/tx050281u>
6. Petrenko G.P., Anikin V.F. *Galogenoproizvodnyye atsenafitilenglikolya. II. 5-Galogenozameshchennyye atsenafitilenglikolya*. J. Org. Chem. (USSR), 1973, vol. 9, no. 4, pp. 786–791 (in Russian).
7. Petrenko G.P., Anikin V.F. *Galogenoproizvodnyye atsenafitilenglikolya. III. 3-Galogenozameshchennyye atsenafitilenglikolya*. J. Org. Chem. (USSR), 1974, vol. 10, no. 2, pp. 367-370 (in Russian).
8. Anikin V.F., Levandovskaya T.I. *1,2-Proizvodnyye atsenafitilena. Sintez i svoystva 4-, 3,5-, 5,6- i 3,5,6-bromzameshchennykh atsenafiten-1,2-diola*. J. Org. Chem. (USSR), 1988, vol. 24, no. 1, pp. 174-181 (in Russian).
9. Wang L., Wang X., Cui J., Ren W., Meng N., Wang J., Qian X. *Preparation of chiral trans-5-substituted-acenaphthene-1,2-diols by baker's yeast-mediated reduction of 5-substituted-acenaphthylene-1,2-diones*. Tetrahedron: Asymmetry, 2010, vol. 21, pp. 825-830. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetasy.2010.04.048>
10. Graebe C., Jequier J. *Notiz über Acenaphthenglycol*. Lieb. Ann., 1896, Bd. 290, pp. 205-206. <https://doi.org/10.1002/jlac.18962900210>
11. Hayward L.D., Csizmadia J.G. *The Conformations of 1,2-Acenaphthene Derivatives and Steric Interaction of Contiguous Nitroxy Groups*. Tetrahedron, 1963, vol. 19, pp. 2111-2121. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020\(63\)85026-7](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020(63)85026-7)
12. Jack K.M., Rule H.G. *Stereochemistry of the Acenaphthylene and Tetrahydroacenaphthylene Glycols*. Part I. J. Chem. Soc., 1938, pp. 188-192. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9380000188>
13. Gunstone F.D., Morris L.J. *Fatty acids. Part V. Applications of the Woodward cis-Hydroxylation Procedure to Long-chain Olephinic Compounds*. J. Chem. Soc., 1957, pp. 487-490. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9570000487>
14. Fizer L., Fizer M. *Reagenty organicheskogo sinteza*. Moscow, Mir, 1970, vol. 1, pp. 102-103 (in Russian).
15. Petrenko G.P., Murugova A.A. *Issledovaniye v oblasti pryamogo sinteza bromzameshchennykh atsenafitena*. J. Org. Chem. (USSR), 1969, vol. 5, no. 11, pp. 2023-2025 (in Russian).
16. Petrenko G.P., Telnyuk E.N. *Nekotoryye galoidproizvodnyye atsenafitilena*. J. Org. Chem. (USSR), 1967, vol. 3, no. 2, pp. 180-181 (in Russian).
17. Anikin V.F., Fadel M.A. *1,2-Proizvodnyye atsenafitilena XII. Debromirovaniye galogenozameshchennykh E-1,2-dibromatsenafitena*. J. Org. Chem. (USSR), 1994, vol. 30, no. 2, pp. 273–275 (in Russian).
18. Rule H.G., Thompson S.B. *Acenaphthenone and Acenaphthenequinone*. J. Chem. Soc., 1937, pp. 1761-1763. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9370001761>