

А. А. ПОНОМАРЕВ и В. В. ЗЕЛЕНКОВА

К ВОПРОСУ ОБ АСИММЕТРИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ СПИРАНОВ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОВЫХ СПИРТОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 IX 1952)

На асимметризирующее действие оптически активных кристаллов впервые обратил внимание И. И. Остромысленский (1), чем и было положено начало исследованиям в этом направлении. В настоящее время известен ряд работ, посвященных асимметрическому синтезу при помощи катализаторов, нанесенных на носитель с дисимметрической решеткой. Например, Шваб использовал оптически активный кварц в качестве носителя для катализаторов дегидратации и окисления вторичного бутилового спирта (2), Станкевич проводил разложение различных спиртов с катализаторами на оптически активном кварце (3).

Однако только в работах А. П. Терентьева и сотр. проблемы асимметрического синтеза в целом и, в частности, катализа с участием дисимметрической кристаллической решетки были подвергнуты всестороннему теоретическому и экспериментальному рассмотрению (4, 5). Используя пьезо- или дофинеийский кварц в качестве носителя для металлических катализаторов, А. П. Терентьев и Е. И. Клубуновский осуществили деструктивный асимметрический синтез (изомеризация окиси пропилена, дисмутация 1-метил-циклогексана-2), синтетический абсолютный асимметрический синтез (гидрогенизация этилового эфира α -фенилкоричной кислоты, гидрогенизация α -пинена), расщепительный асимметрический катализ и низкотемпературный синтез. Опыты по гидрогенизации проводились при помощи никеля, нанесенного на левый и правый кварц при атмосферном давлении.

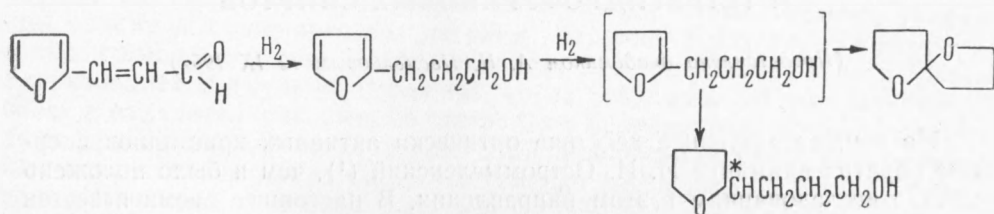
Указанная работа натолкнула нас на мысль использовать никелевый катализатор на оптически активном кварце при гидрировании фурановых спиртов.

Известно, что каталитическое гидрирование под давлением некоторых фурановых альдегидов и кетонов сопровождается образованием весьма интересных по своему строению и свойствам спироциклических веществ. Впервые образование подобного продукта наблюдалось при гидрировании фурилакролеина над никелем Ренея (6), затем возникновение спиранов было отмечено при гидрировании фурфурилиденацетона (7), α -этил- β - (α -фурил)- акролеина (7) и дифурфурилиденацетона (8).

Строение простейших представителей этой группы соединений определяется идентичностью их с ранее полученными Фиттигом другим путем, так называемыми окситонами (9, 10), и образованием при расщеплении при помощи HJ соответствующих диокетонных (11, 12). В дальнейшем было установлено, что образование спиранов имеет место с лучшими выходами при гидрировании фурилалканолов.

На основании всех имеющихся к настоящему времени данных о такого рода спирахах кажется справедливым заключение, что их образование является общей реакцией для γ -(α -фурил)-алканолов при гидрировании последних над никелем на кизельгуре или медь-хромитным катализатором (11). Механизм их образования хорошо объясняется с точки зрения известных в литературе представлений о гидрировании — гидратации силвана. В первую очередь в фурановом цикле гидрируется двойная связь, свободная от заместителей, а затем происходит замыкание второй двойной связи с образованием нового цикла за счет присоединения гидроксильной группы алкильной цепи фуранового спирта.

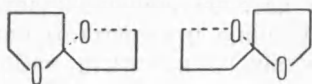
Например, при гидрировании фурилакролеина простейший спиран этого типа — 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан — получается в соответствии со следующей схемой:



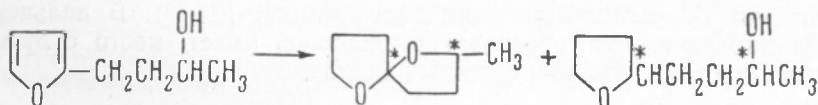
Одновременно образуется тетрагидрофурилпропанол.

1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан и его ближайшие гомологи — летучие жидкости с характерным запахом — в химическом отношении вещества устойчивые (не изменяются при действии разбавленных кислот и щелочей, не взаимодействуют с ангидридами и хлорангидридами органических кислот даже при нагревании и т. д.; однако с аммиачным раствором окиси серебра образуют металлическое зеркало, а с бромом и HBr взаимодействуют с раскрытием цикла).

Стереохимия спиранов, получающихся при гидрировании фурановых производных, и ранее полученных Фиттигом оксетонов до сего времени не изучалась. Между тем, стереохимические особенности этих веществ представляют несомненный теоретический интерес, хотя бы в связи с тем, что простейший из спиранов этого типа — 1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан — является наиболее ярким примером молекулы, обладающей оптической активностью без наличия асимметрического атома. Молекула этого спирана не имеет замещающих групп, но содержит два гетероатома, которые обуславливают ее асимметрию. Оба пятичленных цикла лежат во взаимно-перпендикулярных плоскостях, и относительное расположение кислородных атомов в циклах (по правой или левой спирали) обуславливает существование оптических антиподов:



Метилгомолог этого спирана возникает при гидрировании фурфурилендацетона или фурилбутанола, причем одновременно с ним образуется тетрагидрофурилбутанол:



Оба эти продукта обладают уже двумя асимметрическими атомами углерода и, следовательно, при обычных условиях должны возникать в виде двух рацематов каждый.

В настоящей работе изложены результаты опытов по асимметрическому синтезу спиранов и соответствующих тетрагидрофурановых спиртов при каталитическом гидрировании под давлением фурилпропанола и оптически недеятельного (рацемического) фурилбутанола над никелем, нанесенным на *d*- и *l*-кварц.

Таким образом, данная работа должна была выяснить следующее.

1. Практическую возможность асимметрического синтеза в условиях проведения реакции гидрирования при высоких давлениях и повышенной температуре с использованием никелевого катализатора, нанесенного на оптически активный носитель (кварц).

2. Возможность асимметрического синтеза с указанным катализатором в случае реакции, сопровождающейся внутримолекулярной циклизацией (образование спирана).

Вместе с тем получение оптически активных форм 1,6-диоксаспиранона должно было подтвердить высказанные выше соображения о стереоизомерии этого вещества.

Как это следует из данных, изложенных в экспериментальной части, все эти вопросы можно считать решенными в положительном смысле.

Экспериментальная часть

Катализатор — никель на оптически активном кварце готовился осаждением основного углекислого никеля на кварце и последующим восстановлением катализатора водородом при 300—320° до прекращения выделения воды*.

Фурановые спирты, используемые для опытов асимметрического синтеза, готовились гидрированием с медь-хромитным катализатором при температуре 120° и давлении водорода 90—120 атм. При этом из фуриллакролеина был получен 1-(α -фурил)-пропанол (т. кип. 98—100° при 13 мм, n_D^{20} 1,4752; литературные данные (6): т. кип. 98° при 10 мм, n_D^{25} 1,4760); из фуралацетона — 1-(α -фурил)-бутанол-3 (т. кип. 126—129° при 52 мм, n_D^{21} 1,4748; литературные данные (8): т. кип. 126—128° при 55 мм, n_D^{25} 1,4744).

Отсутствие оптической активности исходных спиртов было установлено поляриметрическими измерениями.

Опыты гидрирования фурилпропанола и фурилбутанола с никель-кварц-катализатором проводились при температуре 120° и начальном давлении водорода 135—150 атм. в растворе абсолютного спирта. При исчерпывающем гидрировании в этих условиях поглощалось 1,2—1,4 мол. водорода на моль взятого для опыта спирта. После окончания гидрирования катализатор отфильтровывался, а гидрогенизат подвергался перегонке в вакууме. При повторной перегонке выделялись узкие фракции, соответствующие по температурам кипения и показателям преломления спиранам и тетрагидрофурановым спиртам. Суммарный выход спирана и тетрагидрофуранового спирта, составляет, соответственно: 71,5; 48,2; 87,4; 85,2%.

В табл. 1 приводятся физические константы веществ, полученных при гидрировании в присутствии никеля на оптически активном кварце.

Измерение оптической активности проводилось в поляриметре Липпиха (фирмы Шмидт — Генч); предел точности измерений 0,01°. При всех измерениях делалось от 8 до 20 отсчетов. Определение нулевой точки, как правило, проводилось до и после измерения с испы-

* Образцы оптически активного кварца были любезно предоставлены нам В. С. Васильевым.

Таблица 1

	Т. кип. в ° и мм рт. ст.	n_D^{25}	Литерат. данные (11)	
			т. кип. в ° и мм рт. ст.	n_D^{25}
1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан	83—84/62 81—82/60	1,4464 1,4465	81—82/60	1,4465
1-(α -тетрагидрофурил)-пропанол-3	139—144/58 141—144/60	1,4595 1,4580	144/60	1,4563
2-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан	77—78/43 79—81/46	1,4410 1,4415	80/46	1,4412
1-(α -тетрагидрофурил)- ϵ -утанол-3	128—130/44 131—133/48	1,4570 1,4542	145/58	1,4541

туемым веществом, причем в поляриметр закладывалась пустая трубка. Средняя ошибка общего результата вычислялась по формуле: $F = \Sigma (f_m)^2 / n(n-1)$, где $f_m = m - M$ (разница между величиной вращения данной и средней арифметической), n — число отсчетов.

Результаты определений оптической активности спиранов и тетрагидрофурановых спиртов, полученных с использованием в качестве катализатора никеля на оптически активном кварце, суммированы в табл. 2.

Таблица 2

Исходное вещество	Продукты гидрирования	Носитель	Длина трубки в дм	α_D	Средн. ошибка определения F
1-(α -фурил)-пропанол-3	1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан	<i>l</i> -кварц	1,9	-0,066	$\pm 0,005$
	То же	"	1	-0,03	$\pm 0,004$
	1-тетрагидрофурилпропанол-3	"	2	-0,04	$\pm 0,005$
	1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан	<i>d</i> -кварц	2	+0,06	$\pm 0,003$
1-(α -фурил)-бутанол-3	1-тетрагидрофурилпропанол-3	"	1,9	+0,04	$\pm 0,004$
	2-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан	<i>l</i> -кварц	2	-0,02	$\pm 0,004$
	1-тетрагидрофурилбутанол-3	"	2	+0,03	$\pm 0,004$
	2-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан	<i>d</i> -кварц	1,9	+0,02	$\pm 0,003$
	1-тетрагидрофурилбутанол-3	"	1,9	-0,04	$\pm 0,002$

Поступило
10 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Остромысленский, Бер., 41, 3035 (1908). ² G. Schwab, F. Rost, L. Rudolph, Koll. Z., 68, 157 (1934). ³ A. Stankjewicz, Diss. Königsberg, 1938. ⁴ А. П. Терентьев, Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикеев, ДАН, 74, 947 (1950). ⁵ А. П. Терентьев, Е. И. Клабуновский, Уч. зап. МГУ, в. 151, орг. хим., кн. 8, 145 (1951). ⁶ H. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 438 (1944). ⁷ A. Hinz, G. Meyer, G. Schücking, Ber., 76 B, 676 (1943). ⁸ K. Alexander, L. Hafner et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 5506 (1950). ⁹ R. Fittig, Ann., 267, 186 (1892). ¹⁰ R. Fittig, Ann., 256, 50 (1890). ¹¹ K. Alexander, L. Hafner, L. Schniepp, J. Am. Chem. Soc., 73, 2725 (1951). ¹² M. Farlow, H. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 2498 (1934).