

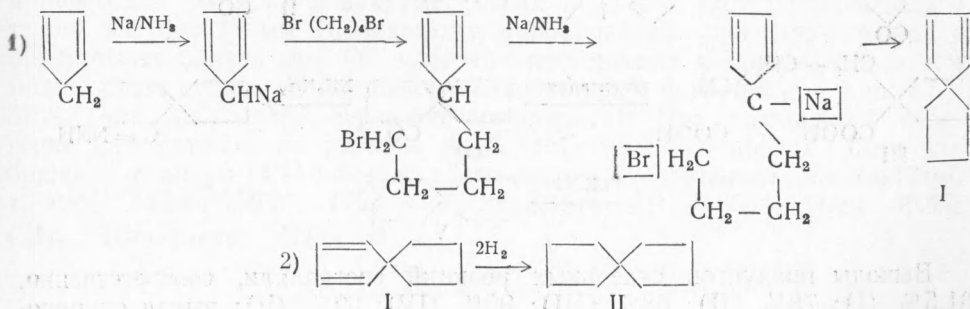
Р. Я. ЛЕВИНА и Т. И. ТАНЦЫРЕВА

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СПИРО-(4,4)-НОНАДИЕНА-(1,3)
И СПИРО-(4,4)-НОНАНА

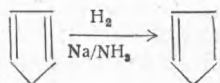
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 II 1953)

В нашей предыдущей статье (1) было описано применение циклопентадиена для синтеза бициклических неконденсированных углеводородов с двумя пятичленными циклами — Δ-2,2'-дициклопентенила и дициклопентила.

В настоящей работе мы использовали циклопентадиен в качестве исходного вещества для синтеза бициклических углеводородов иного типа — спироанового. Мы разработали новый простой (двухстадийный) метод синтеза спиро-(4,4)-нонана. Первая стадия реакции заключалась в последовательном действии на циклопентадиен натрия (в жидком аммиаке) и 1,4-дибромбутана; вторая стадия — в гидрировании получающегося спиро-(4,4)-нонадиена-1,3:



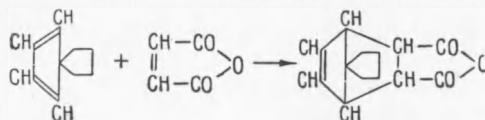
Выход спирононадиена (I) * составлял 21—22% от теоретического считая на 1,4-дибромбутан. Побочным продуктом реакции явился циклопентен, образовавшийся при частичном восстановлении исходного циклопентадиена натрием в жидком аммиаке (как это имеет место для ациклических диенов (2)):



* В то время как мы заканчивали изучение реакции между натрий-циклопентадиеном (в жидком аммиаке) и галогенидами (CH₃Br, C₂H₅Br, C₃H₇Br), а также дигалогенидами (1,4-дибромбутаном, 1,5-дибромпентаном и 1,3-дибромпропаном) и получили ряд циклопентадиеновых, а из них циклопентановых углеводородов с четвертичным атомом углерода в цикле, для подтверждения строения которых производились встречные синтезы, Шмерлинг описал реакцию между натрийциклопентадиеном и 1,5-дибром-3,3-диметилпентаном среди других реакций, использующих этот дибромид для получения шестичленных гетероциклических соединений (2)).

Циклопентен был идентифицирован по полученному из него дибромиду — 1,2-дибромциклопентану.

Структура синтезированного спиро-(4,4)-нонадиена-1,3 (I) была подтверждена получением из него аддукта с малеиновым ангидридом:



Следует отметить, что литературные сведения о синтезе углеводов ряда циклопентадиена с двумя радикалами в 5,5-положении и о способности их к диеновому синтезу (с малеиновым ангидридом) весьма ограничены; полученные нами результаты свидетельствуют о том, что углеводороды этого типа также легко дают аддукты с малеиновым ангидридом, как и сам циклопентадиен (4).

При гидрировании спиро-(4,4)-нонадиена-1,3 над скелетным никелем под давлением (50—60 атм.) был получен спиро-(4,4)-нонан с выходом в 50% от теоретического, считая на спирононадиен (последний частично расщеплялся, а также полимеризовался в условиях гидрирования). Таким образом, общий выход спирононана (II), считая на исходный циклопентадиен, составлял лишь 10% от теоретического. Исследование спектра комбинационного рассеяния света полученного спирононана подтвердило наличие в нем пятичленного цикла с четвертичным углеродным атомом.

Спиро-(4,4)-нонан был недавно впервые синтезирован довольно сложным способом Н. Д. Зелинским и Н. В. Елагиной (5):



Выходы продуктов отдельных реакций составляли, соответственно, 31,5% (I); 78% (II); 68% (III); 90% (IV); 69% (V); выход спирононана в пересчете на исходный циклопентанон составлял также 10% от теоретического. Константы нашего препарата спирононана совпадали с константами препарата Н. Д. Зелинского и Н. В. Елагиной.

Экспериментальная часть

Спиро-(4,4)-нонадиен-1,3. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником* и капельной воронкой и охлаждаемую твердой углекислотой в метиловом спирте (-70°), помещался жидкий аммиак (400 мл) и в него вносился небольшими кусочками натрий (20 г). После полного растворения натрия в колбу постепенно прибавлялся при энергичном перемешивании свежеперегнаный циклопентадиен (28 г; 0,42 моля) и вслед за ним 1,4-дибромбутан (88 г; 0,39 моля). Реакционная смесь перемешивалась затем еще час (при -70° в охлаждающей смеси), причем синяя окраска исчезала; в колбу приливался

* Муфта холодильника заполняется водой лишь на время разложения реакционной смеси.

охлажденный абсолютный эфир (200 мл) и перемешивание продолжалось еще 30 мин., вслед за чем при том же охлаждении производилось разложение реакционной смеси медленным прибавлением воды. От эфирного слоя (соединенного с эфирными вытяжками из водного слоя), отмытого водой до нейтральной реакции и высушенного хлористым кальцием, отгонялся в токе азота эфир вместе с циклопентеном* — продуктом восстановления циклопентадиена натрием в жидком аммиаке; остаток перегонялся в вакууме в токе азота (т. кип. 50—52° при 10 мм). После повторной перегонки полученный спиро-(4,4)-нонадиен-1,3 обладал следующими константами: т. кип. 52° (10 мм); n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 0,8849; MR_D 38,52. $C_9H_{12}F_2$. Вычислено: MR_D 38,43.

Выход спирононадиена составлял 10 г, т. е. 21—22% от теоретического, считая на 1,4-дибромбутан. Из трех повторных опытов было получено около 30 г углеводорода.

Спирононадиен (4,5 г) легко вступал в реакцию с малеиновым ангидридом (4 г) в абсолютном эфире; через некоторое время реакционная смесь разогрелась и начинал выпадать кристаллический аддукт. После испарения эфира твердый остаток обрабатывался горячей водой (для удаления не вошедшего в реакцию малеинового ангидрида) и высушивался затем над фосфорным ангидридом; дважды перекристаллизованный из петролейного эфира аддукт имел т. пл. 98° (выход 6 г — 75% от теоретического, считая на спирононадиен).

Найдено %: С 71,57; 71,72; Н 6,66; 6,49
 $C_{13}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 71,53; Н 6,47

Спиро-(4,4)-нонадиен-1,3 и его аддукт с малеиновым ангидридом в литературе не описаны.

С п и р о - (4 , 4) - н о н а н . Спирононадиен (19 г) гидрировался в присутствии скелетного никеля (в равном объеме гексана) под давлением (50—60 атм.), при 60°. После отделения катализатора, отгонки гексана и перегонки остатка в вакууме было получено 12 г углеводорода с т. кип. 44° при 11 мм (повидимому, спирононадиен при гидрировании в присутствии никеля при 60° частично претерпевал расщепление, о чем можно было судить по появлению нижекипящей фракции с т. кип. 32—37°/47 мм при первой перегонке катализата). При дальнейшей перегонке над натрием на колонке в 25 теоретических тарелок было собрано 9 г спиро-(4,4)-нонана, обладавшего следующими константами: т. кип. 155,3—156,3° (753 мм); n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,8634; MR_D 39,47; C_9H_{16} . Вычислено: MR_D 39,36.

Найдено %: С 87,02; 87,08; Н 13,21; 12,93
 C_9H_{16} . Вычислено %: С 87,01; Н 12,99

Литературные данные (5): т. кип. 156,2—156,7° (748 мм); n_D^{20} 1,4618; d_4^{20} 0,8631.

Поступило
7 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Я. Левина, Т. И. Танцырева, В. Н. Виноградова, Е. Г. Трещова, ДАН, 85, 107 (1952). ² L. Schmerling, J. P. West, J. Am. Soc., 74, 2885 (1952). ³ Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко и др., Вестн. МГУ, № 10, 123 (1948); ЖОХ, 20, 684, 690 (1950); Уч. зап. МГУ, 151, 139 (1951). ⁴ O. Diels, K. Alder, Lieb. Ann., 460, 98 (1928). ⁵ Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина, ДАН, 49, 591 (1945). ⁶ Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина, Ber., 66, 477 (1933).

* Эфирный раствор циклопентена бромировался при охлаждении. После обычной обработки реакционной смеси был получен 1,2-дибромциклопентан: т. кип. 76,5° (15 мм); n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,8720; MR_D 38,78. $C_5H_8Br_2$. Вычислено: MR_D 38,62. Литературные данные (6): т. кип. 71,5° (12 мм); n_D^{19} 1,5510; d_4^{19} 1,8713. Выход дибромциклопентана составлял 12 г, т. е. 12—13% от теоретического, считая на циклопентадиен; возможно, что выход занижен, так как часть образовавшегося циклопентена могла улечься при испарении аммиака.