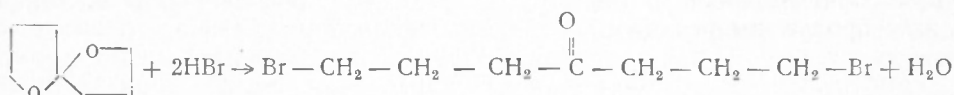


А. А. ПОНОМАРЕВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 1,6-ДИОКСАСПИРО (4,4) НОНАНОВ
С МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

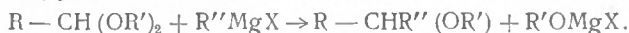
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 VIII 1953)

Фиттиг (1), Фольгард (2), а затем и другие авторы (3-5), изучавшие 1,6-диоксаспиро (4,4) нонан, а также его метил-, диметил- и диэтилгомологи, охарактеризовали их как нейтральные, чрезвычайно устойчивые тела. Кислоты и концентрированные щелочи на них не действуют, ангидриды оставляют их неизменными даже при высокой температуре. Впрочем, концентрированная бромистоводородная и иодистоводородная кислота расщепляет эти соединения до дигалоидкетон; эта реакция была, в частности, использована для распознавания их структуры



В свете имеющихся в настоящее время данных (6, 7) указанная выше спирановая структура, а следовательно и ацетальная природа веществ этой группы, несмотря на несколько несвойственный ацеталам химический характер, не вызывают сомнения. В связи с этим представляет известный интерес выяснение вопроса о том, будут ли 1,6-диоксаспиро (4,4) нонан и его гомологи, подобно другим ацеталам кетонов, взаимодействовать с магнийорганическими соединениями; вследствие структурных особенностей этих веществ, являющихся внутримолекулярными циклическими ацеталами γ , γ' -диоксикетон, при этом можно ожидать образования своеобразных продуктов реакции, а именно гем-двузамещенных фуранидинов.

О реакции ацеталей с магнийорганическими соединениями известно следующее. А. Е. Чичибабин и С. А. Елгазин (8), впервые изучившие эту реакцию, установили, что при обычных условиях в ацеталах замещается на радикал магнийорганического соединения только одна алкоксильная группа

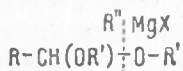


В более жестких условиях, при нагревании, возможна замена и второй алкоксильной группы. Так например, при повышенной температуре из ацетала бензальдегида и $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ указанными выше авторами был получен трифенилметан и бензгидрилэтиловый эфир (9). В остальных описанных в литературе случаях из ацеталей (метилаль, этилаль, ацеталь, ацеталь пропаргилового альдегида и др.) и различных магнийорганических соединений были получены эфиры соответствующих вторичных спиртов (8, 10, 11). При взаимодействии диметилацетала изомаляного альдегида с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ вместо соответствующего эфира образовался толуол (8).

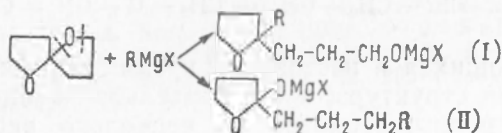
Ацетали кетонов — кетали, как об этом можно судить по немногочисленным примерам, имеющимся в литературе, реагируют с магнийорганическими соединениями аналогично ацеталам, образуя с неболь-

шими выходами эфиры третичных спиртов. А. Е. Чичибабин и С. А. Елгизин⁽⁸⁾ показали, что продуктом реакции диэтилацетала ацетона с изобутилмагнийбромидом является этиловый эфир диметилизобутилкарбинола (выход 10—15%); диэтилкеталь ацетофенона с пропилмагнийбромидом образует этиловый эфир фенилпропилметилкарбинола⁽¹⁰⁾. Р. Я. Левина изучила действие в разных условиях метилмагнийиодида на диэтилацеталь циклогексанона, причем оказалось, что кеталь не вступает в реакцию⁽¹²⁾. Из диэтилацетала ацетона и фенилмагнийбромидом и циклогексилмагнийхлоридом Р. Я. Левиной и сотр.⁽¹³⁾ были получены с выходом 7% теоретического соответствующие эфиры третичных спиртов.

Таким образом, нециклические ацетали расщепляются всегда так, что углеводородный радикал магнийорганического соединения присоединяется к бывшему карбонильному углероду, а MgX — к кислороду спиртового остатка.



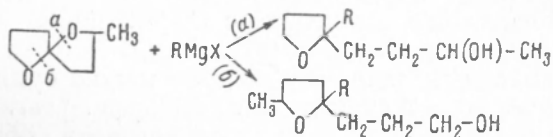
Нет основания полагать, что указанный выше порядок присоединения $RMgX$ будет иным в случае 1,6-диокса Spiro (4,4) нонана и его гомологов. Если это так, то в результате действия магнийорганического соединения на 1,6-диокса Spiro (4,4) нонан должен образоваться спирт первичного спирта (I), а не полуацетала (II), т. е. конечным продуктом реакции будет первичный спирт.



Присоединение второй молекулы $RMgX$ в этом случае не должно иметь места, так как тетрагидрофурановое кольцо, подобно другим простым эфирам, отличается большой устойчивостью.

Изложенные ниже опыты показали прежде всего, что как в условиях обычной гриньяровской реакции при равномолекулярных количествах реагентов или избытке магнийорганического соединения, так и в более жестких, описанных А. Е. Чичибабиным⁽⁸⁾, 1,6-диокса Spiro (4,4) нонан и его 2-метилгомолог реагируют лишь с одной молекулой $RMgX$. При этом из 1,6-диокса Spiro нонана образуется первичный фуранидиновый спирт. Никаких высших продуктов реакции ни в одном опыте обнаружено не было. Этим подтверждаются высказанные выше соображения относительно механизма расщепления подобных спиранов гриньяровскими реагентами.

Что касается реакции магнийорганических соединений с 2-метил-1,6-диокса Spiro (4,4) нонаном, то она интересна еще и в том отношении, что позволяет выяснить относительную прочность связи первичноспиртового и вторичноспиртового радикалов в ацеталах, для чего ацетали обычного типа непригодны. В самом деле, 2-метил-1,6-диокса Spiro (4,4) нонан должен образовать первичный или вторичный спирт в зависимости от того, какой из двух неравноценных циклов расщепляется с большей легкостью:



Проведенные нами, по Н. А. Меншуткину (14), определения начальной скорости этерификации спиртов, полученных из 1,6-диоксаспиро (4,4) нонана и 2-метил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонана и $C_6H_5CH_2MgCl$; показали, что в первом случае процент образовавшегося эфира составляет в среднем 43,44, во втором 31,18, что соответствует первичному и вторичному спиртам. Таким образом из 2-метил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонана образуется вторичный спирт, т. е. расщепление происходит по ацетальной связи спирана *a*. Это можно сопоставить с известным из литературы фактом, что простые эфиры вторичных спиртов при гриньяровских реакциях также расщепляются легче, чем первичные. Выходы соответствующих спиртов в наших опытах составляли 19—35% теоретического: применение методики Чичибабина в заметной степени не повышает выхода.

Экспериментальная часть

1,6-диоксаспиро (4,4) нонан получен при гидрировании 1-(α -фурил) пропанола-3, т. кип. 81—82° (60 мм), n_D^{20} 1,4480; 2-метил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонан при гидрировании 1-(α -фурил) бутанола-3, т. кип. 78—81° (46 мм), n_D^{20} 1,4428 (5).

Синтез гем-двузамещенных фуранидинов проводился по следующим двум методам.

А. К эфирному раствору $RMgX$ постепенно при энергичном перемешивании прибавляют эфирный раствор спирана, после чего реакционную смесь нагревают до кипения в течение 30—60 мин. и оставляют на ночь. Затем смесь разлагают насыщенным раствором NH_4Cl , трижды экстрагируют эфиром и объединенный эфирный экстракт сушат в прокаленной Na_2SO_4 . Остаток после удаления эфира перегоняют в вакууме.

Б. В колбу, соединенную с нисходящим холодильником, помещают спиран и нагревают на кипящей водяной бане. Затем к нагретому спирану в течение 2 час. из капельной воронки прибавляют при перемешивании свежеприготовленный гриньяровский реактив и продолжают нагревание реакционной смеси еще 3 часа. Дальнейшая обработка охлажденной реакционной смеси, как в А.

2-бутил-2-(1'-гидроксипропил-3') фуранидин. По методу А из 0,2 моля C_4H_9MgBr и 0,1-моля 1,6-диоксаспиро (4,4) нонана. При перегонке в вакууме выделилось значительное количество непрореагировавшего спирана и при 5 мм 4,91 г (26,4%) бесцветной довольно густой жидкости с т. кип. 128—129°. n_D^{20} 1,4619, d_4^{20} 0,9565, MR_D 53,531 (вычислено для $C_{11}H_{22}O_2$ 53,966).

Найдено %: С 70,99; Н 11,7; акт. Н 0,579
 $C_{11}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 70,92; Н 11,9; акт. Н 0,541

2-изоамил-2-(1'-гидроксипропил-3') фуранидин. По методу А из 0,15 моля $i = C_5H_{11}MgBr$ и 0,1 моля 1,6-диоксаспиро (4,4) нонана. При перегонке в вакууме получено около 6 г непрореагировавшего спирана и при 5 мм 3,9 г (19,5%) густой бесцветной жидкости с т. кип. 135—136°. n_D^{20} 14621, d_4^{20} 0,9444, MR_D 58,32 (вычислено для $C_{12}H_{24}O_2$ 58,664).

Найдено %: С 72,07; Н 12,08; акт. Н 0,537
 $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 71,95; Н 12,08; акт. Н 0,503

2-бензил-2-(1'-гидроксипропил-3') фуранидин. По методу А из 0,1 моля $C_6H_5CH_2MgCl$ и 0,1 моля 1,6-диоксаспиро (4,4) нонана. При перегонке кроме непрореагировавшего спирана получено 6,3 г (28,6%) бесцветной очень густой жидкости с т. кип. 162—164°

при 3 мм. n_D^{20} 1,5304, d_4^{20} 1,0619, MR_D 64,124 (вычислено для $C_{14}H_{20}O_2$ 64,219).

Найдено %: С 76,11; Н 9,08; акт. Н 0,468
 $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 76,33; Н 9,15; акт. Н 0,458

Начальная скорость этерификации определялась посредством нагревания равномолекулярной смеси спирта и ледяной уксусной кислоты в запаянных ампулах в течение 1 часа при 155°, после чего содержимое ампул растворялось в нейтрализованном спирте и титровалось. По контрольной ампуле учитывалась кислота, пошедшая на нейтрализацию стекла ампулы (15).

Найдено %: эфира 43,75; 43,14.

2-бутил-2-(2'-гидроксипропил-4') фуранидин. По методу А из 0,15 моля C_4H_9MgBr и 0,1 моля 2-метил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонана. При перегонке в вакууме получено около 8 г непрореагировавшего спирана и при 5 мм 4,15 г (20,75%) бесцветной жидкости с т. кип. 129—131°. n_D^{20} 1,4568, d_4^{20} 0,9377, MR_D 58,15 (вычислено для $C_{12}H_{24}O_2$ 58,684).

Найдено %: С 71,94; Н 12,16; акт. Н 0,532
 $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 71,95; Н 12,08; акт. Н 0,503

2-изоамил-2-(2'-гидроксипропил-4') фуранидин. По методу Б из 0,09 моля $i = C_5H_{11}MgBr$ и 0,08 моля 2-метил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонана. При перегонке в вакууме получено 2,9 г (16,9%) бесцветной жидкости с т. кип. 134—136° (5 мм). n_D^{20} 1,4604; d_4^{20} 0,9369, MR_D 62,723 (вычислено для $C_{13}H_{26}O_2$ 63,202).

Найдено %: С 72,49; Н 12,29; акт. Н 0,509
Найдено: М 212,72; 214,9 (криоскопия, диоксин)
 $C_{13}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 72,84; Н 12,22; акт. Н 0,470
Вычислено: М 214,33

По методу А получен тот же продукт с выходом 16%.

2-бензил-2-(2'-гидроксипропил-4') фуранидин. По методу Б из 0,074 моля $C_6H_5CH_2MgCl$ и 0,07 моля 2-метил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонана. При перегонке в вакууме получено 5,85 г (35,49%) бесцветной очень густой жидкости с т. кип. 143—144° (1 мм). n_D^{20} 1,5218, d_4^{20} 1,0396, MR_D 68,725 (вычислено для $C_{15}H_{22}O_2$ 68,837).

Найдено %: С 77,12; Н 9,69; акт. Н 0,474
 $C_{15}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 76,88; Н 9,51; акт. Н 0,431

Начальная скорость этерификации определена, как ранее описано.

Найдено %: эфира 30,39; 31,98

По методу А из 0,1 моля $C_6H_5CH_2MgCl$ и 0,1 моля 2-метил-1,6-диоксаспиро (4,4) нонана получено 6,35 г (27,14%) того же продукта; т. кип. 141,5—144° (1 мм), n_D^{20} 1,5220, d_4^{20} 1,0374, MR_D 68,89.

Найдено: М 239,33 (криоскопия)
 $C_{15}H_{22}O_2$. Вычислено: М 234,33

Поступило
4 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Fittig, Ann., 256, 50 (1890); 267, 186 (1892). ² I. Volhard, Ann., 267, 84 (1892). ³ H. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 438 (1934). ⁴ M. Farlow, H. Burdick, H. Adkins, ibid., 56, 2498 (1934). ⁵ K. Alexander, L. Hafner, L. Schniepp, ibid., 73, 2725 (1951). ⁶ А. А. Пономарев, В. А. Афанасьев, Н. И. Курочкин, ДАН, 87, 983 (1952). ⁷ А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, ДАН, 87, 423 (1952). ⁸ А. Е. Чичибабин, С. А. Елгазин, ЖРФХО, 46, 802 (1914); 47, 1843 (1914). ⁹ А. Е. Чичибабин, С. А. Елгазин, Ber., 47, 48 (1914). ¹⁰ E. Späth, Monatsh. f. Chem., 35, 463 (1914). ¹¹ J. Grard, C. R., 189, 541, 925 (1929). ¹² Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения неопределенных углеводородов, МГУ, 1949, стр. 228. ¹³ Р. Я. Левина, С. Г. Куликов, Н. Г. Паршиков, ЖОХ, 11, 567 (1941). ¹⁴ Н. А. Меншуткин, App., 195, 334 (1879); Ber., 42, 4020 (1909). ¹⁵ Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, 1, 1935, стр. 286.