

В. Р. СКВАРЧЕНКО, Р. Я. ЛЕВИНА и О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

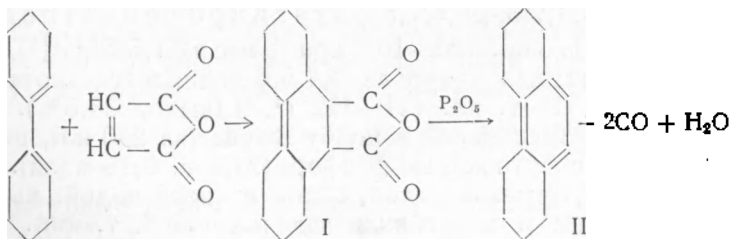
**СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА
СИММ. ОКТАГИДРОФЕНАНТРЕНА (ОКТАНТРЕНА),
4,5-ЦИКЛОПЕНТАНОИНДАНА И ИХ ГОМОЛОГОВ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 16 VII 1954)

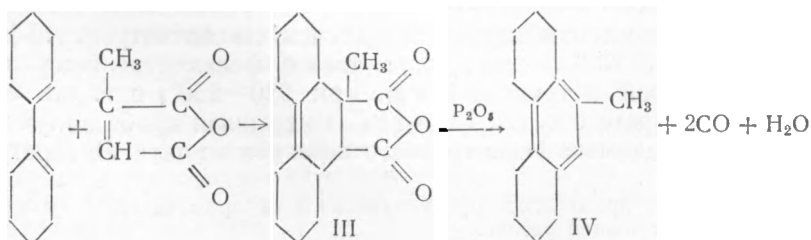
В предыдущих сообщениях (^{1, 2}) нами была описана новая реакция получения ароматических углеводородов из тетрагидрофталевых ангидридов (аддуктов диеновых углеводородов с малеиновым и метилмалеиновым ангидридом), тетрагидрофталевых кислот и их эфиров. Было установлено, что тетрагидрофталевые ангидриды, кислоты и их эфиры под действием пятиокиси фосфора превращаются в ароматические углеводороды в результате одновременно протекающих реакций дегидратации и декарбонилирования.

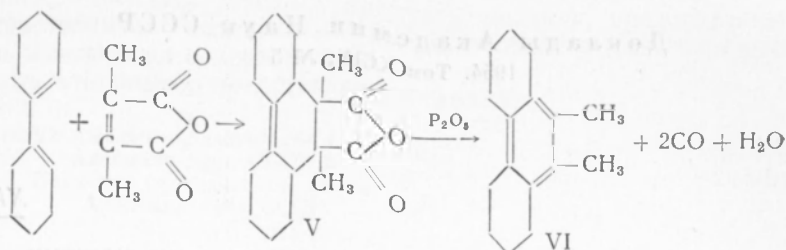
Этой реакцией из аддуктов соответствующих диметилбутадиенов с малеиновым ангидридом были получены изомерные ксилолы (*о*-, *м*-, *п*-) с высокими выходами (соответственно, 40; 60 и 80%); из аддукта 2,3-диметилбутадиена-1,3 с метилмалеиновым (цитраконовым) ангидридом был получен псевдокумол (выход 65%).

В настоящей работе реакция расщепления тетрагидрофталевых ангидридов под действием пятиокиси фосфора была использована для получения трициклических конденсированных углеводородов: симм. октагидрофенантрена (октантрена), 4,5-циклопентаноиндана и их гомологов. Исходными диеновыми углеводородами явились 1,1'-дициклогексенил и 1,1'-дициклопентенил. Из аддукта 1,1'-дициклогексенила с малеиновым ангидридом был получен октантрен (1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофенантрен; выход 45%):

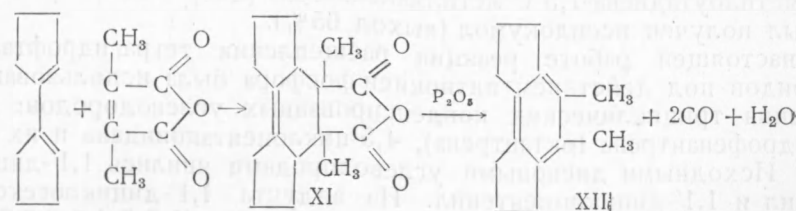
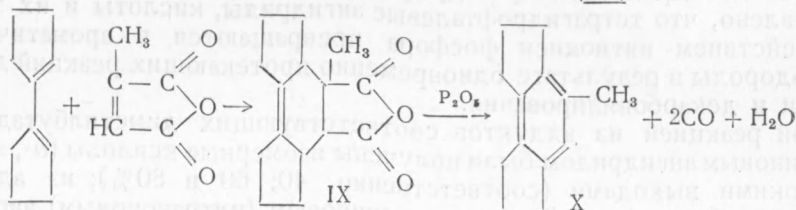
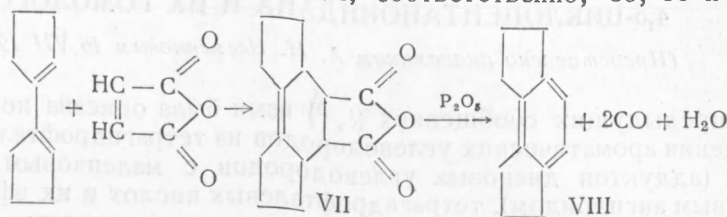


Из аддуктов 1,1'-дициклогексенила с метил- и диметилмалеиновым (цитраконовым и пироксониновым) ангидридами были получены 9-метилоктантрен и 9,10-диметилоктантрен (выходы 42 и 52%):





4,5-Циклопентаноиндан, 6-метил-4,5-циклопентаноиндан и 6,7-диметил-4,5-циклопентаноиндан (неописанные в литературе) были получены из аддуктов 1,1'-дициклопентенила с малеиновым, цитраконовым и пирогинхиновым ангидридами (выходы, соответственно, 38; 50 и 53 %):



Экспериментальная часть

Октантрен (II; 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофенантрен). Из 1,1'-дициклогексенила (т. кип. 100—101° при 5 мм; n_D^{20} 1,5329; d_4^{20} 0,9548 (³, ⁴)) и малеинового ангидрида получали 3,4,5,6-дициклогексанотетрагидрофталевый ангидрид (I): т. пл. 121—122° (⁴, ⁵) (выход 33,5 %). Ангидрид (39 г, 0,15 моля), помещенный в колбу Вюрца (на 250 мл), постепенно нагревали до 320° с пятиокисью фосфора (21,3 г, 0,15 моля). Отогнавшийся октантрен промывали водой, содой и снова водой, высушивали хлористым кальцием и перегоняли над натрием*: т. кип. 155—156° (10 мм): n_D^{20} 1,5700; d_4^{20} 1,0263; MR_D 59,55. $C_{14}H_{18}F_3$. Вычислено: MR_D 58,85. EM_D 0,7. Выход 12,6 г, 45 % от теоретического. Литературные данные (получен гидрированием фенантрена): т. кип. 168—172° (14 мм); d_4^{20} 1,026 (⁶); т. кип. 179—180° (20 мм); n_D^{20} 1,5669 (⁷).

Октантрен был идентифицирован получением октантренисульфохлорида-9 (⁶) с т. пл. 130° (из эфира), а также фенантрена (нагреванием октантрена с серой в течение 8 час. при 220—230°) с т. пл. 98° (из спирта) и его пикрата с т. пл. 141—143°. Смешанная проба полученного фенантрена с заведомым фенантреном депрессии не дала. Литературные

* Та же методика применялась при получении всех ароматических углеводов, описанных в настоящей работе.

данные: октантрисульфохлорид-9⁽⁶⁾ — т. пл. 131°; фенантрен⁽⁸⁾ — т. пл. 98°; пикрат⁽⁸⁾ — т. пл. 144°.

9-Метил октантрен ((IV); 9-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофенантрен). Из 1,1'-дициклогексенила (43,7 г, 0,27 моля) и цитраконового ангидрида * (30,2 г, 0,27 моля) в ксилоле (40 мл) нагреванием в течение 20 час. получали 2-метил-3,4,5,6-дициклогексанотетрагидрофталеый ангидрид (III): т. пл. 103—104° (из петролейного эфира); в литературе не описан. Выход 52,5 г, 71% от теоретического.

Найдено %: С 74,38; 74,30; Н 8,18; 8,12
C₁₇H₂₂O₃. Вычислено %: С 74,42; Н 8,08

Реакция между этим аддуктом (47 г, 0,172 моля) и пятиокисью фосфора (24,4 г, 0,172 моля) проводилась в указанных выше (при получении октантрена) условиях. Отогнавшийся 9-метилоктантрен после обычной обработки и перегонки над натрием обладал следующими константами: т. кип. 145—146° (3 мм); n_D^{20} 1,5640; d_4^{20} 1,0171; MR_D 64,05. C₁₈H₂₀F₃. Вычислено MR_D 63,46. EM_D 0,59. Выход 14,3 г, 42% от теоретического.

Найдено %: С 90,03; 89,82; Н 10,08; 10,14
C₁₈H₂₀. Вычислено %: С 89,93; Н 10,07

Литературные данные (получен восстановлением 9-(хлорметил)октантрена)⁽¹⁰⁾: т. кип. 106—110° (0,3 мм).

9-Метилоктантрен был идентифицирован превращением (нагреванием с серой) в 9-метилфенантрен с т. пл. 88—89° (из спирта); пикрат имел т. пл. 151—153° (из спирта). Литературные данные⁽¹¹⁾: 9-метилфенантрен — т. пл. 90—91°; пикрат его — т. пл. 152—153°.

9,10-Диметил октантрен ((VI); 9,10-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофенантрен). 1,1'-Дициклогексенил (21 г, 0,13 моля) нагревали с пирогинхоиновым ангидридом ** (16,4 г, 0,13 моля) без растворителя при 200° и постоянном перемешивании в течение 72 час.; после отгонки непрореагировавшего диена и пирогинхоинового ангидрида перегоняли аддукт ((V); 1,2-диметил-3,4,5,6-дициклогексанотетрагидрофталеый ангидрид): т. пл. 93—94° (из петролейного эфира); т. кип. 192—195° (5 мм); в литературе не описан. Выход 13 г, 34,7% от теоретического.

Найдено %: С 74,90; 74,95; Н 8,50; 8,48
C₁₈H₂₄O₃. Вычислено %: С 74,96; Н 8,41

Нагреванием с пятиокисью фосфора (11,2 г, 0,079 моля) полученный аддукт (22,7 г, 0,079 моля) был превращен в 9,10-диметилоктантрен, который после обычной обработки перегонялся при 169—170° (4 мм) и имел т. пл. 94° (из спирта). Выход 8,7 г, 52% от теоретического.

Найдено %: С 89,43; 89,49; Н 10,53; 10,59
C₁₆H₂₂. Вычислено %: С 89,65; Н 10,35

Литературные данные (получен восстановлением 9,10-ди(хлорметил)октантрена)⁽¹⁰⁾: т. пл. 98°.

4,5-Циклопентаноиндан (VIII). К 1,1'-дициклопентенилу *** (т. кип. 78—79° при 9 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9260; 13,4 г; 0,1 моля) в бензоле (10 мл) постепенно прибавляли малеиновый ангидрид (9,8 г, 0,1 моля); после окончания саморазогревания нагревали 4 часа на водяной бане, бензол отгоняли при комнатной температуре, к остатку прибавляли петролейный эфир и отфильтровывали выпавший 3,4,5,6-дициклопента-

* Цитраконовый ангидрид получался из лимонной кислоты⁽⁹⁾.

** Пирогинхоиновый ангидрид получался перегонкой диметиляблочной кислоты, полученной в свою очередь из ацетоуксусного эфира⁽¹²⁾.

*** Дициклопентенил был получен дегидратацией 1,1'-диоксидициклопентила (пинакона из циклопентанона).

нотетрагидрофталевого ангидрида (VII): т. пл. 102—103°; литературные данные (5): т. пл. 104°. Выход 17,2 г, 82% от теоретического.

Постепенным нагреванием полученного ангидрида (22,5 г, 0,097 моля) с пятиокисью фосфора (14 г, 0,097 моля) до 320° получали 4,5-циклопентаноиндан: т. пл. 39,5—40° (из спирта): т. кип. 250—252° (758 мм); 114,5—115° (14 мм). Выход 5,8 г, 38% от теоретического.

Найдено %: С 91,14; 91,13; Н 8,97; 9,01
C₁₂H₁₄. Вычислено %: С 91,10; Н 8,9

4,5-Циклопентаноиндан в литературе не описан.

6-Метил-4,5-циклопентаноиндан (X). 1,1'-Дициклопентенил (16,9 г, 0,126 моля) нагревали с цитраконовым ангидридом (14 г, 0,126 моля) в ксилоле (20 мл) на водяной бане в течение 48 час.; после отгонки ксилола, непрореагировавшего диена и цитраконового ангидрида перегоняли аддукт ((IX); 1-метил-3,4,5,6-дициклопентанотетрагидрофталевого ангидрида): вязкое масло с т. кип. 170—173° (5 мм); n_D^{20} 1,5273; в литературе не описан. Выход 21,2 г, 70% от теоретического.

Найдено %: С 73,25; 73,28; Н 7,42; 7,45
C₁₅H₁₈O₃. Вычислено %: С 73,15; Н 7,36

Постепенным нагреванием полученного ангидрида (20 г, 0,081 моля) с пятиокисью фосфора (11,5 г, 0,081 моля) до 320° получали 6-метил-4,5-циклопентаноиндан: т. кип. 270—272° (744 мм), 144—144,5° (16 мм); n_D^{20} 1,5542; d_4^{20} 0,9992; MR_D 55,25. C₁₃H₁₆F₃. Вычислено: MR_D 54,23. EM_D 1,02. Выход 7,2 г, 50% от теоретического.

Найдено %: С 90,66; 90,80; Н 9,56; 9,49
C₁₃H₁₆. Вычислено %: С 90,64; Н 9,36

6-Метил-4,5-циклопентаноиндан в литературе не описан.

6,7-Диметил-4,5-циклопентаноиндан (XII). 1,1'-Дициклопентенил (20 г, 0,15 моля) нагревали с пирогинхиновым ангидридом (18,9 г, 0,15 моля) без растворителя при 110—115° и постоянном перемешивании в течение 72 час.; после отгонки непрореагировавшего диена и пирогинхинового ангидрида перегоняли аддукт ((XI); 1,2-диметил-3,4,5,6-дициклопентанотетрагидрофталевого ангидрида) с т. кип. 179—181° (5 мм), который плавился при 59—60°. В литературе не описан. Выход 10 г, 26% от теоретического.

Найдено %: С 73,90; 74,11; Н 7,86; 7,70
C₁₆H₂₀O₃. Вычислено %: С 73,82; Н 7,74

Нагреванием аддукта XI (9,5 г, 0,038 моля) с пятиокисью фосфора (5 г, 0,038 моля) до 320° получали 6,7-диметил-4,5-циклопентаноиндан: т. кип. 139—140° (6 мм); т. пл. 69° (из спирта). В литературе не описан.

Найдено %: С 90,35; 90,32; Н 9,81; 9,80
C₁₄H₁₈. Вычислено %: С 90,26; Н 9,74

Выход 3,7 г, 53% от теоретического

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко и др., ДАН, 91, 95 (1953). ² Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко и др., ЖОХ, 23, 1998 (1953). ³ И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ, 22, 228 (1952). ⁴ E. Grueber, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 57, 2555 (1935). ⁵ B. Barnett, R. Lawrence, Soc., 1935, 1104. ⁶ G. Schroeter, Ber., 57, 2025 (1924). ⁷ J. Kamp, E. Mosettig, J. Am. Chem. Soc., 58, 1062 (1936). ⁸ C. Graebe, Lieb. Ann., 167, 131 (1873). ⁹ Синтезы органических препаратов, 2, ИЛ, М., 1949, стр. 570. ¹⁰ G. Badger, W. Caruthers, J. W. Cook, J. Chem. Soc., 2044, 1949. ¹¹ A. Windaus, H. Jensen, A. Schramme, Ber., 57, 1875 (1924). ¹² E. Ott, Ber., 61, 2131 (1928).