Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ХИМИЯ

Академик И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

СТЕРЕОХИМИЯ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ 1-ВИНИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ Δ^1-ОКТАЛИН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Пространственная специфичность диенового синтеза была впервые установлена при конденсации малеинового ангидрида с циклопентадиеном (1) и затем с различными 1-замещенными диенами (2). Было показано, что при этих конденсациях имеет место образование различных пространственных изомеров, соотношение которых зависит от условий реакции и характера заместителя в диене.

Структурная и пространственная направленность диеновых конденсаций различных 1-винил-Δ^1-цикленов с α,β-непредельными кетонами, малеиновым и цитраконовым ангидридами, фумаровым и мезаконовым эфирами была детально исследована в нашей лаборатории (3, 4). Наиболее интересные и полные экспериментальные данные были получены нами при изучении конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена (I) с малеиновым ангидридом, чему и посвящено настоящее сообщение.

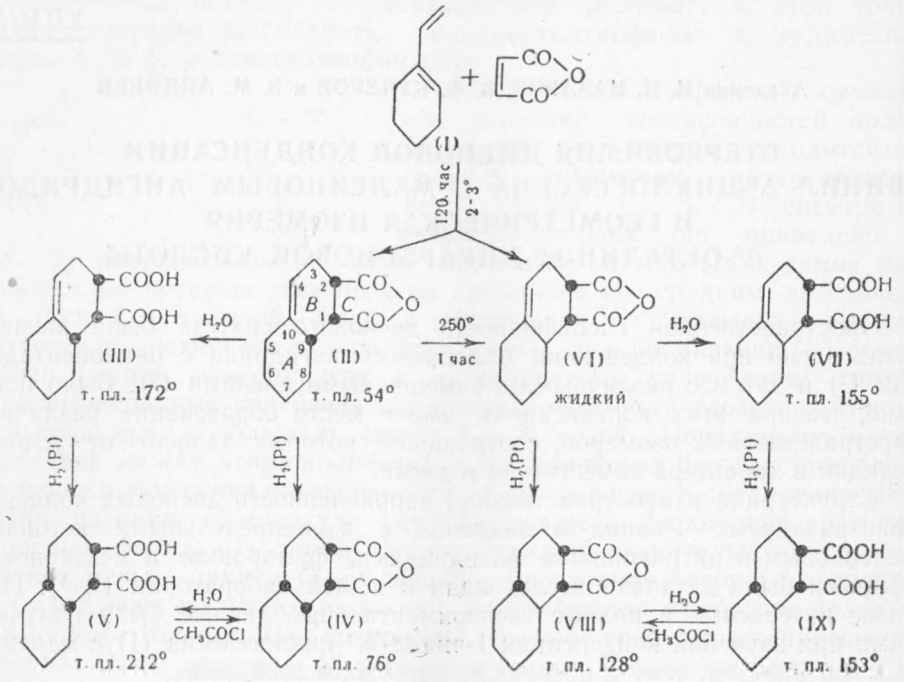
Уже при простом смешении компонентов при комнатной температуре начинается экзотермическая реакция, приводящая к смеси аддуктов, из которой только в небольшом количестве (10—15%) удается выделить описанный ранее кристаллический цис-ангидрид (II) с т. пл. 53—54° (5). Лучший выход этого ангидрида (до 55%) получается при проведении реакции при 2—3° в течение 120 час. в растворе бензола. Образующийся при этом цис-ангидрид (II) в соответствии с цис-принципом диеновой конденсации должен иметь цис-конфигурацию водородных атомов при C_1, C_2 и C_9 (6) и, в соответствии с принятой в настоящее время для пергидрофенантренов номенклатурой (7), может быть обозначен как син-цис-ангидрид *.

При кипячении с водой син-цис-ангидрид (II) легко омыляется с образованием соответствующей син-цис-кислоты (III), а при гидрировании с Pt-катализатором в бензоле легко и пространственно избирательно присоединяет 1 моль водорода с противоположной от карбоксильных групп стороны (менее экранированной) (8) и образует индивидуальный предельный цис-син-цис-ангидрид (IV). Последний легко омыляется водой с образованием предельной цис-син-цис-дикарбоновой кислоты (V).

Жидкий продукт диенового синтеза, остающийся после выделения кристаллического син-цис-ангидрида (II), представляет собой смесь изомерных ангидридов (II) и (VI), из которой после перегонки и гидрирования с выходом до 30% удается выделить предельный цис-ангидрид

* Индексами син- и анти- обозначается цис или транс-расположение водородов при C_1 и C_9, а индексами цис- и транс- обозначается конфигурация колец A/B и B/C. При этом индекс, стоящий в начале, относится к конфигурации колец A/B, а индекс, стоящий в конце,— к конфигурации колец B/C. Жирные точки в формулах обозначают цис-расположение водородов, помещаемых условно над плоскостью чертежа.

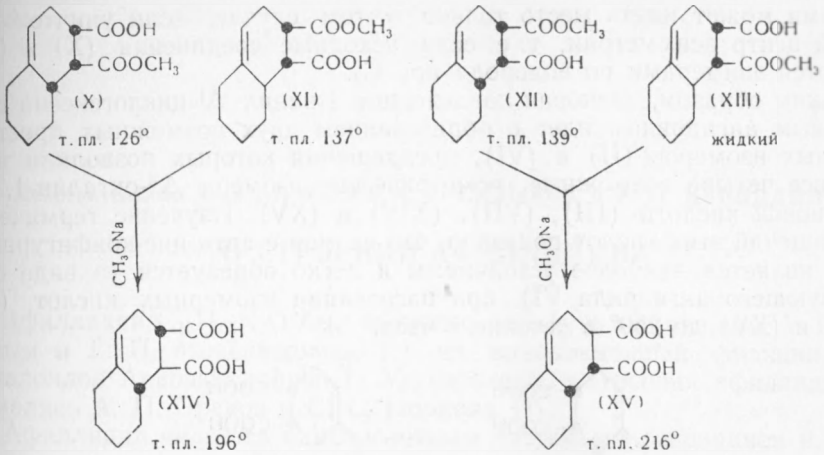
(VIII) с т. пл. 128°, дающий при омылении новую предельную цис-кислоту (IX) с т. пл. 153°. Этот факт, определенно устанавливающий присутствие в жидкой смеси аддуктов изомерного анти-цис-ангидрида (VI), побудил нас изучить термическую изомеризацию и некоторые превращения основного син-цис-ангидрида (II) и отвечающей ему син-цис-кислоты (III).



Оказалось, что ангидрид (II) и кислота (III) при нагревании до 250° в течение 1 часа с последующей перегонкой в вакууме дают с хорошим выходом жидкий цис-ангидрид (VI), омыляющийся водой в непредельную цис-кислоту (VII) с т. пл. 155°. Цис-ангидрид (VI) и цис-кислота (VII) легко и пространственно избирательно гидрируются с Pt-катализатором, давая соответственно предельные ангидрид с т. пл. 128° (VIII) и кислоту с т. пл. 153° (IX), идентичные с выделенными из жидкого продукта диенового синтеза. Легкость гидрирования соединений (VI) и (VII) указывает, что они имеют двойную связь в том же положении (C_4 — C_{10}), как и в исходных соединениях (II) и (III), и, следовательно, могут отличаться от них только расположением водорода при C_9 (анти-цис-конфигурация). В соответствии с отмеченной выше пространственной избирательностью гидрирования (присоединение водорода со стороны, противоположной карбоксильным группам), образующиеся при гидрировании ангидрид (VIII) и кислота (IX) должны иметь транс-анти-цис-конфигурацию и относиться к ряду транс-декалина.

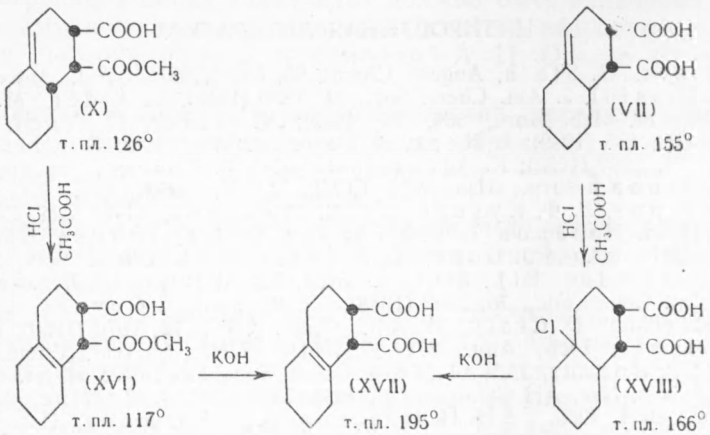
С целью окончательного доказательства того, что изомерные син-цис-ангидрид (II) и анти-цис-ангидрид (VI) являются эпимерами по водороду при C_9 и, следовательно, в процессе диенового синтеза идет образование обоих возможных пространственных изомеров, была подробно изучена их изомеризация в соответствующие кислоты с транс-расположением карбоксильных групп. Для этой цели из изомерных цис-ангидридов (II) и (VI) и диэфиров кислот (III) и (VII) по разработанной ранее методике [9] были синтезированы все четыре возможные цис-полуэфиры (X), (XI), (XII) и (XIII), положение свободных карбоксильных групп, в которых было доказано методом наращивания углеродной цепи по Арндту

Эйстерту в производные уксусной кислоты с последующим дегидрированием в соответствующие 1- или 2-метилнафталины.



При кипячении этих полуэфиров с метилатом натрия происходит транс-изомеризация по этерифицированным карбоксильным группам, приводящая к соответствующим кислотам с транс-расположением карбоксилов. Оказалось, что из полуэфиров (X) и (XI) образуется одна и та же анти-транс-кислота (XIV), в то время как из полуэфиров (XII) и (XIII) получается син-транс-кислота (XV). Нетрудно видеть, что такое образование одинаковой транс-кислоты из двух полуэфиров с различными этерифицированными карбоксилами может иметь место только в том случае, если эти полуэфиры являются эпимерами по водороду при C_9 и, следовательно, исходные цис-ангидриды (II) и (VI) должны являться также эпимерами по водороду при C_9.

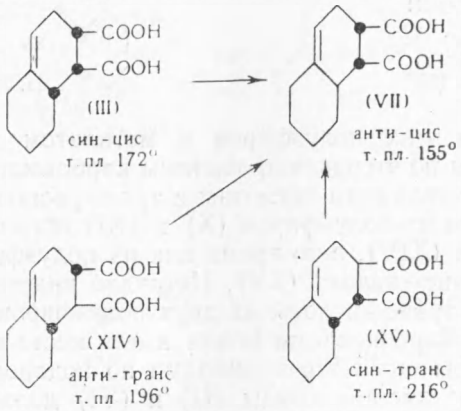
Дополнительное доказательство этому было получено при изучении перемещения двойной связи в эпимерных соединениях. Оказалось, что цис-полуэфир (X), который оказался неспособным к лактонизации в условиях перемещения двойной связи ([10]) (действие хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте), легко превращается в изомерный полуэфир (XVI), дающий при омылении непредельную дикарбоновую цис-кислоту (XVII), не гидрирующуюся в обычных условиях (положение двойной связи при $C_9 — C_{10}$).



При действии хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте эпимерная анти-цис-кислота (VII), наряду с образованием лактона, дает

хлорсодержащий продукт (XVIII), который при обработке щелочью превращается в ту же цис-кислоту (XVII). Образование в описанных превращениях одной и той же цис-кислоты (XVII) с двойной связью между циклами может иметь место только в том случае, если уничтожается общий центр асимметрии, т. е. если исходные соединения (X) и (VII) являются эпимерами по водороду при C_9.

Таким образом, диеновая конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом идет с образованием двух возможных пространственных изомеров (II) и (VI), превращения которых позволили получить все четыре возможные геометрические изомера Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (III), (VII), (XIV) и (XV). Изучение термических превращений этих кислот показало, что изомер с анти-цис-конфигурацией (VII) является наиболее устойчивым и легко образуется (в виде соответствующего ангидрида VI) при нагревании изомерных кислот (III), (XIV) и (XV) до 250° в течение 1 часа.



Эти данные подтверждают установленные ранее для пергидрофенантренов факты большей устойчивости анти-конфигурации ([11]) и полностью соответствуют пространственной структуре полученных нами изомерных Δ^4-окталиндикарбоновых кислот.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] K. Alder, G. Stein, Angew. Chem., **50**, 510 (1937). [2] J. Meek, F. Lorenzi, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1830 (1949); K. Alder, M. Schumacher, O. Wolf, Lieb. Ann., **564**, 79 (1949); K. Alder, H. Vagt, W. Vogt, Lieb. Ann., **565**, 135 (1949); J. Meek, B. Poon, R. Merrow, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2669 (1952); K. Alder, J. Haydn, B. Krüger, Ber., **86**, 1732 (1953). [3] И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 901, 920, 929, 1076. [4] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 78, 89; И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Г. П. Кугатова, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, № 3, 487. [5] J. Cook, C. Lawrence, J. Chem. Soc., **1938**, 58; H. Backer, J. van der Bij, Rec. trav. chim., **62**, 561 (1943). [6] J. Meek, J. Ragshale, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2502 (1948); G. Roppe, E. Coyner, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1832 (1949); D. Craig, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1678 (1950); K. Alder, M. Schumacher, Lieb. Ann., **571**, 99 (1951). [7] H. Orloff, Chem. Rev., **54**, 429 (1954). [8] P. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc., **1952**, 642; И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, № 2, 298; P. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc., **1954**, 3960. [9] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 63. [10] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, № 2, 289. [11] W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1498 (1953); R. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc., **1954**, 3960.