Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

ХИМИЯ

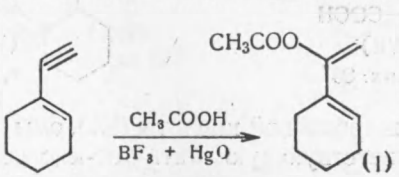
Академик И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ, В. М. АНДРЕЕВ и Г. М. СЕГАЛЬ

1-α-АЦЕТОКСИВИНИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕН В РЕАКЦИЯХ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ. НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЯДРО α-ДЕКАЛОНА

С целью расширения методов синтеза полициклических кетонов с транс-сочленением циклов и доказательства пространственной конфигурации полученных ранее изомерных декалин-1,2-дикарбоновых кислот (1) нами была подробно изучена возможность применения в реакциях диеновой конденсации новых циклических диенов, обладающих потенциальной способностью давать после образования аддуктов полициклические кетоны с α-кетогруппой в цикле.

В качестве одного из таких диенов нами был избран 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексен (I), синтезу и диеновым реакциям которого посвящено настоящее сообщение.

Для синтеза этого диена нами была использована реакция присоединения уксусной кислоты к ацетиленовым углеводородам под влиянием окиси ртути и трехфтористого бора (2), позволившая получить из 1-этинил-Δ^1-циклогексена чистый 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексен (I) с выходом до 40%.

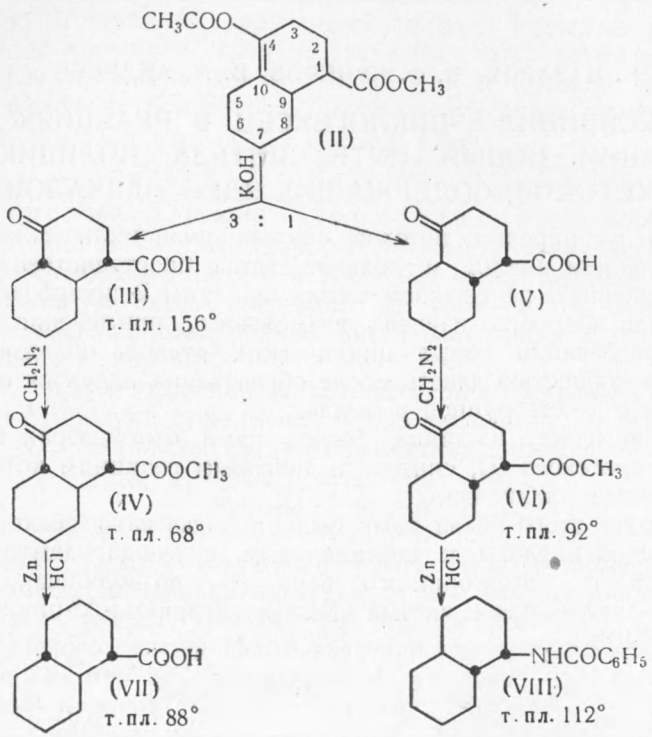


Полученный диен (I), устойчивый при хранении и дающий при омылении 1-ацетил-Δ^1-циклогексен (3), легко конденсируется с метилакрилатом, малеиновым ангидридом, хиноном и метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты, давая с хорошим выходом соответствующие аддукты, содержащие энолацетатную группу.

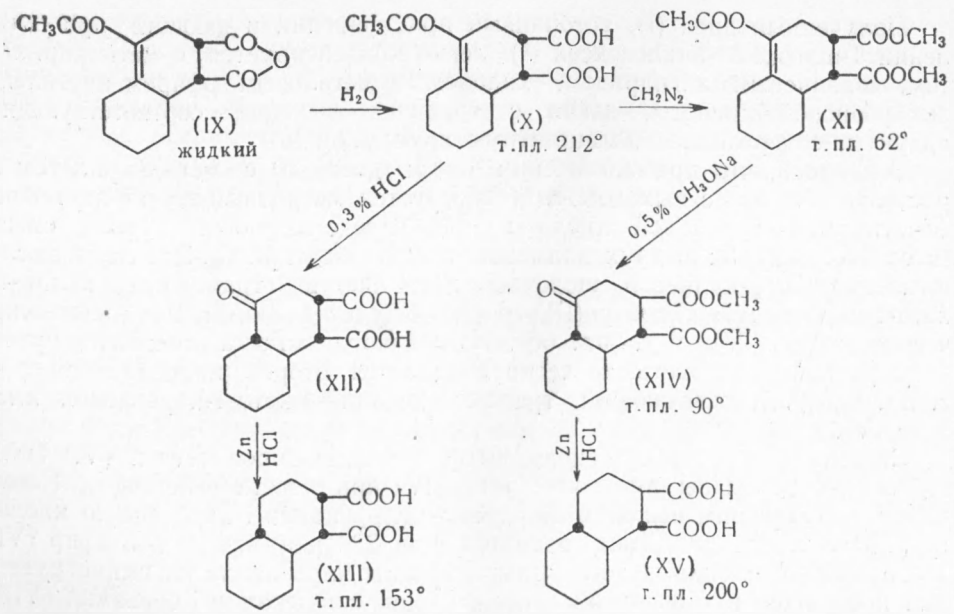
Оказалось, что при кипячении смеси диена (I) с метилакрилатом в растворе толуола с выходом 85% образуется метиловый эфир 4-ацетокси-Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты (II), представляющий собой смесь (в соотношении 3 : 1) двух эпимеров по водороду при C_9. Эта смесь после омыления 20%-калиевой щелочью дает чистую транс-анти-декалин-4-кето-1-карбоновую кислоту (III), образующую с диазометаном кристаллический эфир (IV) с т. пл. 68°. Из жидкого остатка омыления путем этерификации диазометаном легко выделяется второй изомерный эфир с т. пл. 92° (VI), отвечающий транс-син-декалин-4-кето-1-карбоновой кислоте (V).

Строение и пространственная конфигурация эфиров (IV) и (VI) были однозначно доказаны тем, что эфир (IV) при восстановлении по Клемменсену с хорошим выходом дал транс-анти-декалин-1-карбоновую кислоту (VII) с т. пл. 88° (амид плавится при 223°), а изомерный эфир (VI) после восстановления кето-группы и замены карбоксила на аминогруппу был превращен в описанный ранее (4) транс-син-декалин-1-бензамид (VIII) с т. пл. 112°. Из этих данных следует, что аддукт (II) является смесью эпимеров по водороду при C_9, и омыление энолацетатной группы приводит исключительно к соединениям трансдекалинового ряда.

В отличие от метилакрилата, конденсация диена (I) с малеиновым ангидридом (кипячение в бензоле) идет пространственно избирательно, и с выходом до 85% образуется только один ангидрид анти-цис-4-ацет-



окси-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (IX), омыляющийся при кипячении с водой в соответствующую анти-цис-кислоту (X) с т. пл. 212°,

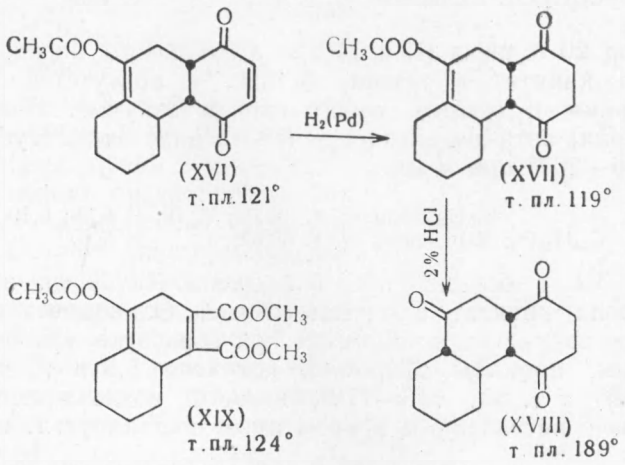


дающую с диазометаном анти-цис-диэфир (XI) с т. пл. 62°. Анти-цис-4-ацетокси-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (X) легко омыляется по энолацетатной группе при кипячении с 0,3%-й соляной кислотой,

образуя кето-дикарбоновую кислоту (XII) с транс-сочленением циклов, при восстановлении которой по Клемменсену была получена описанная ранее (1) транс-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (XIII) с т. пл. 153°.

Кипячение анти-цис-диэфира (XI) с 0,3%-й соляной кислотой дает диэфир с т. пл. 101°, отвечающий цис-кислоте (XII), тогда как омыление 0,5%-м раствором метилата натрия сопровождается одновременной изомеризацией по карбоксилу при C_2 и приводит к диэфиру транс-анти-транс-4-кето-1,2-дикарбоновой кислоты (XIV) с т. пл. 90° (2,4-динитрофенилгидразон плавится при 179°), восстановление которого по Клемменсену дает описанную ранее (1) транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (XV). Эти данные строго доказывают пространственную конфигурацию полученных ранее кислот (XIII) и (XV), а также все выводы о пространственной направленности гидрирования изомерных аддуктов 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом (5).

Конденсация диена (I) с бензохиноном легко идет при кипячении в бензольном растворе, и с выходом до 67% при этом образуется индивидуальный трициклический аддукт (XVI), гидрирующийся над Pd-катализатором с поглощением одного моля водорода в дикетоэнолацетат (XVII), который с хорошим выходом омыляется 2%-й соляной кислотой в транс-анти-цис-1,4,9-трикетопергидрофенантрен (XVIII).



С метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты диен (I) легко конденсируется при кипячении в толуольном растворе и с выходом свыше 80% дает кристаллический аддукт (XIX), который еще не подвергался подробному исследованию.

Экспериментальная часть*

1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексен (I). В трехгорлую колбу с мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещают 0,92 г окиси ртути, 1 мл уксусного ангидрида и 0,6 мл эфирата трехфтористого бора. Катализатор слегка подогревают, прибавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл уксусного ангидрида, и смесь охлаждают льдом. При тщательном перемешивании и охлаждении прибавляют за 30 мин. смесь 16,5 г 1-этинил-Δ^1-циклогексена (6), 5 мл уксусной кислоты и 1 мл уксусного ангидрида, после чего перемешивание продолжают еще 40 мин. Продукт реакции разбавляют 20 мл эфира, осторожно выливают при размешивании в холодный 10%-й раствор соды,

* Все температуры плавления исправлены.

эфирный слой отделяют и сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме и получают 9,6 г (37% теории) 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I) с т. кип. 96—99° при 8 мм. Вторичная перегонка дает чистый диен (I) с т. кип. 99—100° при 10 мм; n_D^{20} 1,4972; d_4^{20} 1,0372; $MR_{найд}$ 47,00, $MR_{выч}$ 46,90.

Найдено %: C 72,10; 72,25; H 8,52; 8,52
$C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 72,26; H 8,47

При омылении 3%-й соляной кислотой диен (I) количественно дает 1-ацетил-Δ^1-циклогексен с т. кип. 79—80° при 11 мм, n_D^{20} 1,4902, семикарбазон которого, в соответствии с литературными данными ([3]), плавился при 220—221°.

Диеновые конденсации 1-α-ацетоксивинил-Δ^1-циклогексена (I).

а) Раствор 8 г диена (I) и 4 г метилакрилата в 15 мл абс. толуола кипятят в течение 15 час. в присутствии пирогаллола. После отгонки толуола и перегонки остатка в вакууме получено 9,4 г аддукта (II) с т. кип. 133—135° при 2 мм, n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,1050; $MR_{найд}$ 55,22; $MR_{выч}$ 54,88.

Найдено %: C 66,34; 66,33; H 8,00; 8,04
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 66,24; H 7,99

б) Раствор 20 г диена (I) и 11,8 г малеинового ангидрида в 80 мл абс. бензола кипятят в течение 8 час. в присутствии пирогаллола, бензол отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получено 26,1 г (84% от теории) анти-цис-ангидрида (IX) в виде очень густой жидкости с т. кип. 206—207° при 6 мм.

Найдено %: C 63,70; 63,70; H 6,38; 6,19
$C_{14}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 63,62; H 6,10

в) Смесь 3,1 г бензохинона, 5 г диена (I), 30 мл абс. бензола и 0,1 пирогаллола кипятят в течение 7 час. Остающееся после отгонки бензола масло закристаллизовывается при обработке эфиром. Кристаллы отфильтрованы, промыты эфиром и получено 5,3 г (67% от теории) аддукта (XVI) с т. пл. 116—119°, который после кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром имеет постоянную т. пл. 120—121°.

Найдено %: C 70,08; 69,96; H 6,58; 6,64
$C_{16}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 70,05; H 6,61

г) Раствор 5 г диена (I) и 4 г метилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в 30 мл толуола кипятят в течение 6 час. в присутствии пирогаллола и толуола, отгоняют в вакууме. Остающийся кристаллический продукт промывают на фильтре эфиром и при этом получают 7 г аддукта (XIX) (выход 81%) с т. пл. 122—124°, который после кристаллизации из смеси бензола с эфиром (1 : 3) имеет т. пл. 123—124°.

Найдено %: C 62,25; 62,00; H 6,54; 6,43
$C_{16}H_{20}O_6$. Вычислено %: C 62,32; H 6,53

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

Поступило
9 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, ДАН, 102, № 6 (1955). [2] G. Hennion, D. Killian, J. Vaughn, J. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 56, 1130 (1934). [3] Н. Хейльброн, Г. Бэнбер, Словарь органич. соединений, 1, 10, ИЛ, 1949. [4] W. Hückel, Lieb. Ann., 533, 1 (1938). [5] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, ДАН, 102, № 4 (1955). [6] J. Hamlet, H. Henbest, E. Jones, J. Chem. Soc., 2652 (1951).