Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ХИМИЯ

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

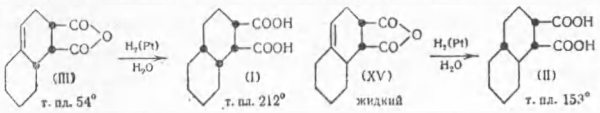
ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗОМЕРЫ ДЕКАЛИН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Одной из главных задач химии стероидов и родственных им веществ является синтез полициклических соединений со строго определенной пространственной конфигурацией. В соответствии с этим большое значение имеет систематическое изучение стереохимии циклических соединений, особенно на таких модельных примерах, которые позволяют получать максимальное число теоретически возможных стереоизомеров с определенной пространственной конфигурацией.

В качестве одного из таких объектов для изучения стереохимии циклических соединений нами были избраны циклические *о*-дикарбоновые кислоты (1), доступность которых методом диенового синтеза, легкость пространственных превращений по карбоксильным группам и возможность наращивания углеродной цепи с последующей циклизацией давали определенные преимущества для изучения вопросов стереохимии. Установленная на примере конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом (2) стереохимия диенового синтеза и пространственная избирательность гидрирования получающихся аддуктов значительно расширили возможности изучения стереохимии циклических систем и открыли новые пути синтеза строго определенных пространственных изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты, геометрическая конфигурация которых могла быть доказана их взаимными превращениями.

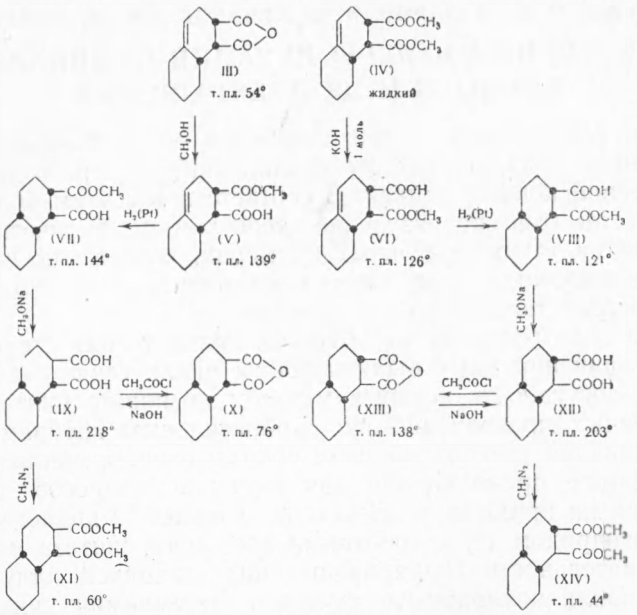
Обобщение полученных результатов и составляет предмет настоящего сообщения.

Пространственная направленность гидрирования изомерных аддуктов 1-винилциклогексена с малеиновым ангидридом (III) и (XV), а также отвечающих им кислот дала возможность получить в результате присоединения водорода с менее экранированной стороны (противоположной от карбоксильных групп) изомерные цис-син-цис- и транс-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновые кислоты (I) и (II).



Для синтеза других возможных геометрических изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты нами были использованы полуэфиры, отвечающие кислотам (I) и (II), изомеризация которых метилатом натрия, проходящая по этерифицированным карбоксилам, приводит к соответствующим транс-изомерам. С этой целью было подробно изучено получение полуэфиров Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот путем присоединения метанола к соответствующим ангидридам или частичного омыления диэфиров (3). Как оказалось, эти реакции являются специфичными и в результате пространственного различия карбоксильных групп приводят к образованию изомерных полуэфиров. При действии метанола на син-цис-ангидрид (III) с хорошим выходом образуется син-цис-полуэфир (V) с этерифицированным карбоксилом при C_2, тогда как омыление син-цис-диэфира (IV) одним молем едкого кали дает преимущественно второй изомерный син-цис-полуэфир (VI) с этерифицированным

карбоксилом при C_1. Строение полуэфиров (V) и (VI) было доказано методом наращивания углеродной цепи по свободному карбоксилу в производные уксусной кислоты с последующим декарбоксилированием и дегидрированием в 1- и 2-метилнафталины. Это показывает, что карбоксильная группа при C_2 является менее экранированной, что соответствует молекулярным моделям.



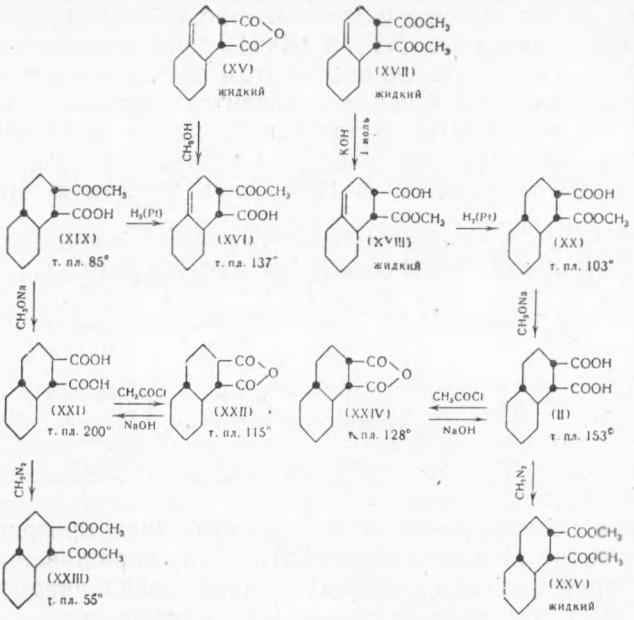
Гидрирование изомерных син-цис-полуэфиров (V) и (VI) с Pt-катализатором происходит пространственно избирательно, давая предельные полуэфиры (VII) и (VIII). В соответствии с установленными ранее фактами присоединения водорода с менее экранированной стороны эти изомерные полуэфиры имеют цис-син-цис-конфигурацию.

Под влиянием метилата натрия предельный цис-полуэфир (VII) подвергается транс-изомеризации по этерифицированной карбоксильной группе (при C_2) и при этом с хорошим выходом образуется цис-син-транс-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (IX), дающая соответствующие кристаллические транс-ангидрид (X) и транс-диэфир (XI). Аналогичным путем цис-полуэфир (VIII) в результате изомеризации по этерифицированной карбоксильной группе при C_1 с хорошим выходом превращается в цис-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (XII), образующую кристаллические транс-ангидрид (XIII) и транс-диэфир (XIV).

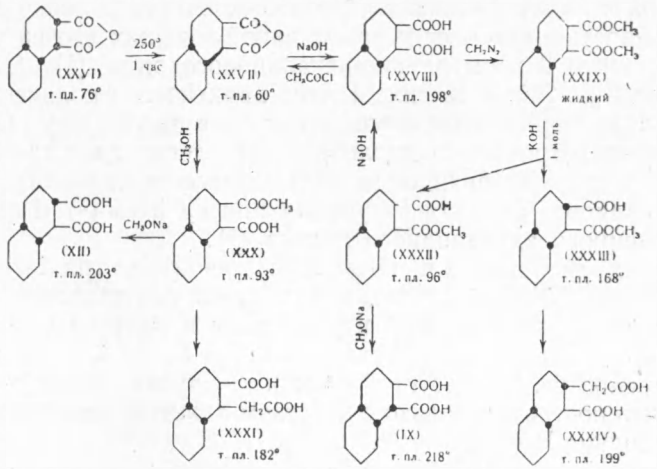
Подобные превращения были осуществлены и для полуэфиров анти-цис-конфигурации. Анти-цис-ангидрид (XV) с метанолом дает преимущественно полуэфир (XVI) с этерифицированным карбоксилом при C_2, а анти-цис-диэфир (XVII) при омылении одним молем едкого кали дает изомерный полуэфир (XVIII) с этерифицированным карбоксилом при C_1. Гидрирование этих полуэфиров с Pt-катализатором идет пространственно избирательно и дает кристаллические изомерные полуэфиры транс-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты (XIX) и (XX), которые также были подвергнуты изомеризации под влиянием метилата натрия.

Оказалось, однако, что в этих условиях изомеризуется только полуэфир (XIX) и с хорошим выходом дает транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (XXI), образующую кристаллические транс-ангидрид (XXII) и транс-диэфир (XXIII). В отличие от полуэфира (XIX) изомерный ему полуэфир (XX) этерифицированным карбоксилом при C_1 не способен к изомеризации метилатом натрия и количественно омыляется при этом в исходную транс-анти-цис-кислоту (II), охаракте-

ризованную в виде соответствующего цис-ангидрида (XXIV) и цис-диэфира (XXV). Этот факт находится в связи с особенностью строения анти-цис-кислоты (II), принадлежащей к ряду транс-декалина и имеющей транс-расположение атомов водорода при C_1 и C_9.

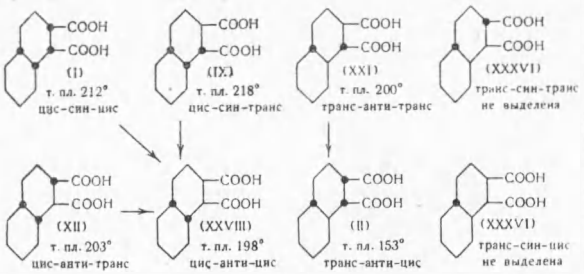


Еще один геометрический изомер декалин-1,2-дикарбоновой кислоты был получен при изучении термической изомеризации цис-син-цис-ангидрида (XXVI). Оказалось, что этот ангидрид, подобно непредельному



син-цис-ангидриду (III) ([2]), при нагревании (1 час, 250°) легко превращается в новый кристаллический ангидрид (XXVII), который, в соответствии с рядом других подобных превращений ([4]), должен иметь цис-анти-цис-конфигурацию. Омыление его дает цис-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (XXVIII), из которой с диазометаном образуется соответствующий диэфир (XXIX). Присоединение метанола к ангидриду (XXVII) происходит аналогично непредельным ангидридам (III) и (XV), приводя к образованию цис-анти-цис-полуэфира (XXX) с этерифицированным карбоксилом при C_2. Такое строение этого полуэфира было доказано наращиванием углеродной цепи в декалинкарбоксиуксусную кислоту (XXXI), давшую при дегидрировании 1-метилнафталин.

Геометрическая конфигурация полуэфира (XXX) следует из того факта, что при изомеризации метилатом натрия он с хорошим выходом дает (в результате превращения по этерифицированному карбоксилу при C_2) вышеописанную цис-анти-транс-кислоту (XII). Омыление диэфира (XXIX) одним молем едкого кали происходит аналогично омылению непредельных диэфиров (IV) и (XVII) с сохранением этерифицированного карбоксила при C_1. Однако в этом случае омыление сопровождается частичной изомеризацией и приводит к образованию смеси полуэфиров (XXXII) и (XXXIII), разделенных путем кристаллизации. Их геометрическая конфигурация следует из того, что полуэфир (XXXII) при изомеризации метилатом натрия дает известную цис-син-транс-



кислоту (IX), а полуэфир (XXXIII) с диазометаном превращается в известный цис-анти-транс-диэфир (XIV). При наращивании цепи по Арнду — Эйстерту полуэфир (XXXIII) дает декалинкарбоксиуксусную кислоту (XXXIV), дегидрированную в 2-метилнафталин.

Таким образом, нами были получены 6 (из 8 теоретически возможных) геометрических изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты и доказана их пространственная конфигурация. Четыре изомера (I), (IX), (XII) и (XXVIII) относятся к ряду цис-декалина, а два других — (II) и (XXI) — к ряду транс-декалина. Термическое превращение полученных изомеров полностью отвечает установленной для них конфигурации.

Оказалось, что 3 изомера цис-декалинового ряда (I), (IX) и (XII) при нагревании до 250° в течение 1 часа практически количественно превращаются в ангидрид, отвечающий цис-анти-цис-кислоте (XXVIII). В этих же условиях транс-анти-кислота (XXI) легко дает транс-анти-цис-кислоту (II) в виде ее ангидрида. Эти данные показывают, что более устойчивой является анти-конфигурация при C_1 и C_9 [5] и цис-конфигурация пятичленного ангидридного кольца [6].

Два других теоретически возможных изомера транс-декалинового ряда (XXXV) и (XXXVI), обладающих транс-син-транс- и транс-син-цис-конфигурацией, повидимому, неустойчивы и получены не были. Возможно, что это стоит в связи с установленным ранее для изомерных пергидрофенантренов фактом неустойчивости транс-син-конфигураций, которые могут быть построены только с участием ваннообразной формы циклогексанового кольца B [7].

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

Поступило
29 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 78, 89 (1955); И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Г. П. Кугатова, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 (1955). [2] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, ДАН, **102**, № 4 (1955). [3] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 63 (1954). [4] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, № 2,298 (1955); D. Craig, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1678 (1950). [5] R. Linstead et al. J. Am. Chem. Soc., **64**, 1985 (1942); W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1498 (1953). [6] И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 329 (1954); G. Ficken, H. France, R. Linstead, J. Chem. Soc., **1954**, 3730. [7] P. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc., **1954**, 3960.