

уксусной кислотой и сушат при 110° С. Получают соединение (II), выход 54.5%, после перекристаллизации из диметилформаида выход 34.5%, оранжевые кристаллы, т. пл. 283° С [2]. R_f 0.23 на окиси алюминия II степени активности в системе хлороформ—метиловый спирт, 95 : 1. УФ спектр в спирте, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$): 255 (4.371), 270 пл (4.051), 277 пл (4.032), 378 (4.520). ИК спектр в KBr: 1706 см^{-1} (CO). Найдено %: С 56.08; Н 3.37; N 23.18; S 8.42. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: С 56.04; Н 3.33; N 23.07; S 8.79.

Л и т е р а т у р а

- [1] А. Б. Томчин, И. С. Иоффе, В. В. Третьякова, Ю. В. Лепп, А. И. Кольцов, ЖОрХ, 9, 1537 (1973); А. Б. Томчин, Г. А. Широкий, ЖОрХ, 13, 404 (1977); А. Б. Томчин, ЖОрХ, 17, 589 (1981).
 [2] А. Б. Томчин, И. С. Иоффе, ЖОрХ, 8, 199 (1972).
 [3] С. Larsen, Е. Binderup, Acta Chem. Scand., 21, 1984 (1967).

Поступило 23 XII 1980

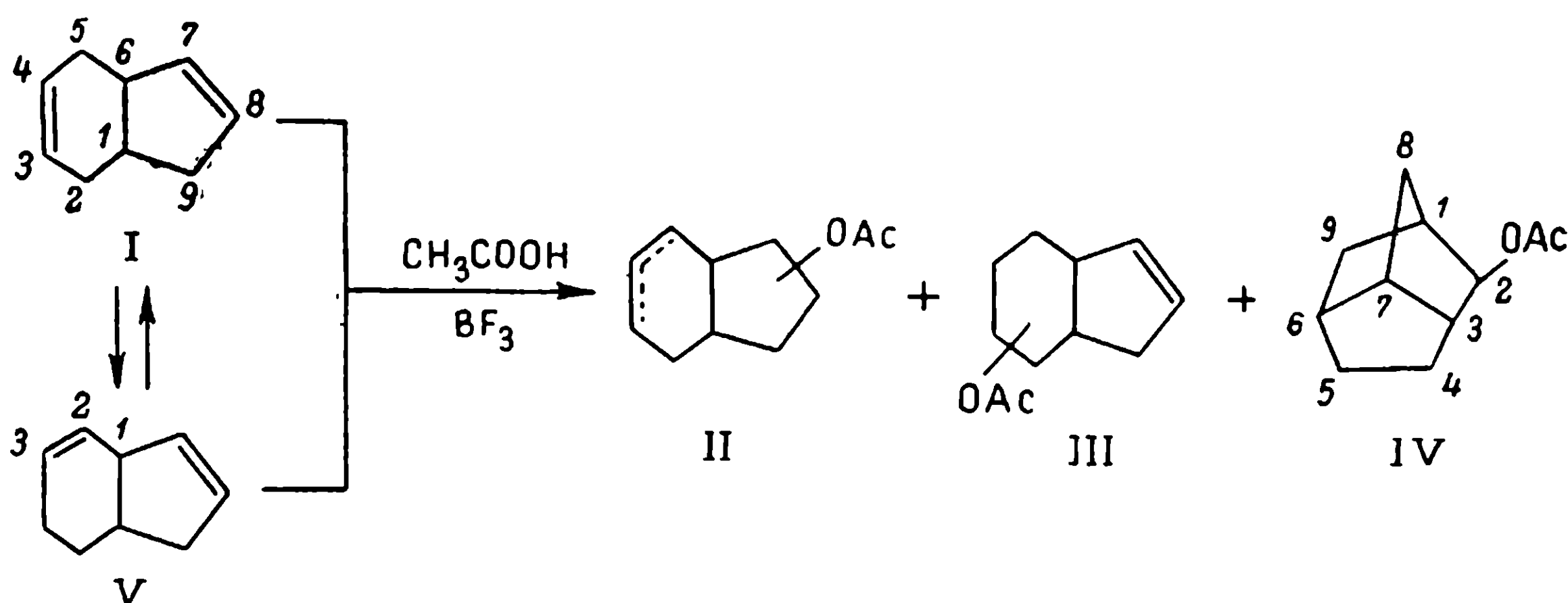
Журнал органической химии
том XVII, вып. 6 (1981)

УДК 547.51+547.599.2

СКЕЛЕТНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ЦИС-БИЦИКЛО[4.3.0]НОНА-3,7-ДИЕНА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРОСТОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАТА ЭКЗО-БРЕНДАН-2-ОЛА

А. А. Бобылева, Н. А. Беликова, С. В. Баранова,
В. А. Арбузов, Т. И. Пехк, А. Ф. Платэ

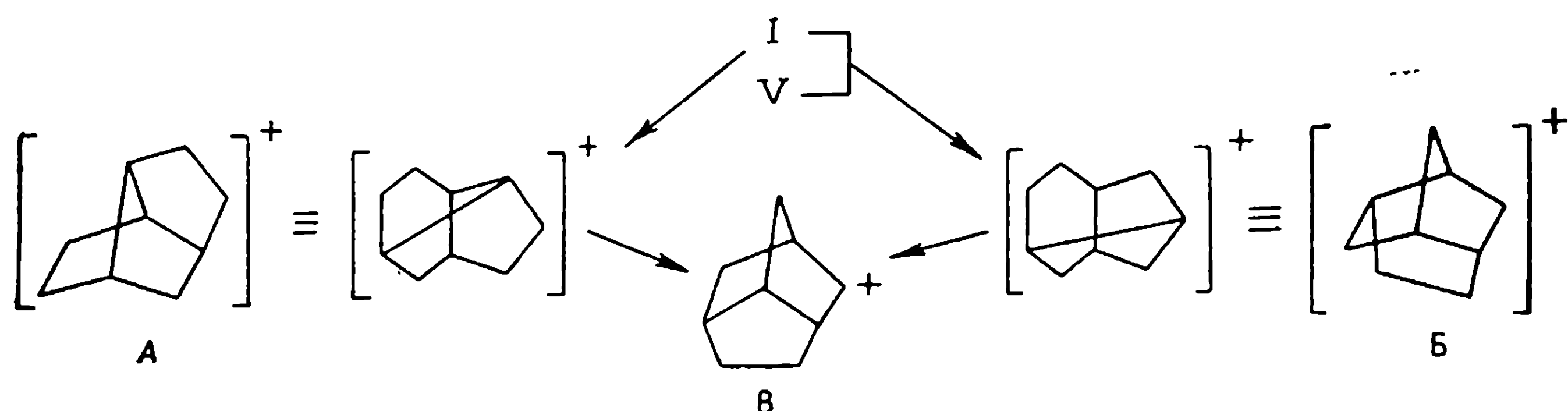
Мы обнаружили, что при взаимодействии цис-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диена (I) с CH_3COOH в присутствии BF_3 в зависимости от времени нагревания получается преимущественно либо смесь неопределенных ацетатов (II, III), либо трициклический ацетат экзо-брендана-2-ола (IV). Диеи (I) в процессе реакции претерпевает изомеризацию в цис-бицикло[4.3.0]нона-2.8-диен (V).



Образование трициклического ацетата является первым примером превращения конденсированной системы бицикло[4.3.0]нонапа в соединение ряда брендана (трицикло[4.2.1.0^{3,7}]нонана). Примечательно, что реакция протекает структурно и стереохимически селективно. Родственное превращение — перегруппировку 6-метилбицикло[4.3.0]нон-8-ен-3,7-диона [образующегося промежуточно при реакции 2-метил-2-(3-хлор-2-бутенил)-циклопентан-1,3-диона с HBr и HCOOH] в 1-метилбрексан-4,9-дион — описали в 1979 г. японские химики [1].

Строение соединений (II, III) (8 компонентов, по данным ГЖХ) доказано встречным синтезом соответствующих насыщенных ацетатов и сравнением их времен удерживания на капиллярной колонке (ПЭГ) с продуктами гидрирования ацетатов (II, III). Из ацетата (IV) через стадию соответствующего спирта был получен брендан-2-он (VI). Строение соединений (IV—VI) подтверждено изучением их спектров ЯМР ^{13}C . Величины химических сдвигов ацетата (IV) полностью совпадают с описанными ранее [2]. Величины химических сдвигов соединений (I, V, VI) приведены в шкале δ , м. д., в сторону слабого поля от ТМС. Диен (I): C^1 35.3, C^2 28.6, C^3 128.3, C^4 128.2, C^5 27.6, C^6 42.9, C^7 136.3, C^8 129.7, C^9 40.2; диен (V): C^1 43.3, C^2 130.8, C^3 126.9, C^4 23.4, C^5 25.8, C^6 37.5, C^7 38.8, C^8 130.0, C^9 135.5; кетон (VI): C^1 48.3, C^2 221.0, C^3 52.5, C^4 27.7, C^5 32.4, C^6 37.7, C^7 46.3, C^8 35.1, C^9 33.6.

Образование ацетата (IV) происходит, очевидно, путем замыкания связи $\text{C}^3\text{—C}^7$ или $\text{C}^3\text{—C}^8$ при внутримолекулярном взаимодействии карбокатионного центра, возникающего при протонировании одной двойной связи диена (I) или (V), со второй двойной связью, что должно привести к брексил- (А) или твист-брендил-катионам (Б). Последние претерпевают изомеризацию путем смещения C—C связи к соседнему углероду и превращаются в термодинамически более устойчивую систему брендана [3] — катион (В), стабилизация которого и приводит к ацетату (IV).



Максимальный выход смеси ацетатов (II, III) [т. кип. 108—115° С (7 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4838, ν (C=O) 1732 cm^{-1}] составил 51% и был получен при кипячении 20 г диена (I) и 20 мл октана с 100 мл 3% раствора BF_3 в ледяной CH_3COOH в течение 1 ч. При кипячении реагентов в тех же соотношениях в течение 10 ч образуется ацетат (IV), выход 13%, т. кип. 108—110° С (7 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4828, содержание в смеси 75%.

Способ получения трициклического ацетата, несмотря на низкий выход, представляет интерес и как метод синтеза, учитывая простоту проведения реакции и доступность диена (I), который получается конденсацией циклопентадиена с бутадиеном и является побочным продуктом производства 5-этилиден-2-норборнена [4]. Все ранее описанные методы получения моnofункциональнозамещенных соединений со структурой брендана трудоемки и многостадийны [5].

Л и т е р а т у р а

- [1] M. Kobayashi, T. Minami, T. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 3115 (1979).
- [2] R. S. Bly, R. K. Bly, J. B. Hamilton, J. N. C. Hsu, P. K. Lillis, J. Am. Chem. Soc., 99, 216 (1977).
- [3] E. M. Engler, J. D. Andose, P. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 95, 8005 (1973).
- [4] А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, ЖОХ, 30, 3945 (1960); Н. А. Беликова, А. Ф. Платэ, в кн. «Проблемы химии и химической технологии». Наука, М., 60 (1977).
- [5] R. R. Sauers, R. M. Hawthorne, B. J. Dentz, J. Org. Chem., 32, 4071 (1967); A. Nickon, H. R. Kwasnik, C. T. Mathew, T. D. Swartz, R. O. Williams, J. B. DiGiorgio, J. Org. Chem., 43, 3904 (1978).

Поступило 23 XI 1980

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова
Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР