

Поступило 1 VI 1982

Институт химии
Башкирского филиала
Академии наук СССР
Уфа

Журнал органической химии
том XIX, вып. 2 (1983)

УДК 547.6+547.665+547.244+547.254.6

ГИДРОБОРИРОВАНИЕ И ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ — ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ ЦИС-БИЦИКЛО[4.3.0]НОНА-3,7-ДИЕНА. СИНТЕЗ ЦИС-БИЦИКЛО[4.3.0]НОНЕНОНОВ

В. А. Арбузов, Т. И. Пехж, Н. А. Беликова,
А. А. Бобылева, А. Ф. Платэ

Гидроборированием и оксимеркурированием — демеркурированием с последующим окислением из цис-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диена синтезированы 4 изомерных цис-бицикло[4.3.0]ноненона, структура которых определена по их спектрам ЯМР ^{13}C . Присоединение гидроборирующих агентов происходит преимущественно (60—80%) по циклопентеновой двойной связи к атомам C^7 и C^8 и протекает наиболее селективно в случае 9-борабицикло[3.3.1]нонана. Направление присоединения ацетата ртути зависит от применяемого растворителя; наиболее селективно (95%) по циклогексеновой двойной связи реакция протекает в водном ТГФ, 1 : 9, при этом ртуть присоединяется на 90% к углероду C^4 .

Ранее нами было показано, что при взаимодействии органических кислот с цис-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диеном (I) образуются сложные эфиры как со структурой исходного углеводорода, так и со структурой брэндана и брексана [1]. Последние получались за счет протекания транс-аннулярной циклизации. Представляло интерес исследовать и другие реакции присоединения к диену (I), которые не сопровождались бы перегруппировками и позволили бы оценить различия в реакционной способности циклопентеновой и циклогексеновой двойной связи исходного диена в зависимости от выбранного реагента.

В настоящей работе исследовано гидроборирование и оксимеркурирование—демеркурирование диена (I). Реакции проводили в таких условиях, чтобы реагент присоединялся лишь по одной двойной связи и образовывались монозамещенные бицикло[4.3.0]нонены. Ввиду того что спирты, которые могут получиться из диена (I), существуют в виде 8 изомеров (с учетом цис-, транс-ориентации заместителя) и плохо разделяются при анализе методом ГЖХ, окисление продуктов гидроборирования проводили сразу до соответствующих кетонов (II—V). Из этих 4 структурных изомеров в литературе описаны только два. Кетон (II) был получен диеновой конденсацией бутадиена с циклопентеноном, а кетон (III) — циклизацией соответствующей дикарбоновой кислоты или ее производных [2].

Известно, что в случае присоединения борана циклопентен несколько более активен, чем циклогексен [3]. К диеновым углеводородам — трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундека-3,8-диену [4] или дициклопентадиену [5] — присоединение борана также протекает в большей степени по циклопентеновой двойной связи, чем по бицикло[2.2.2]октеновой или даже норборненовой и, следовательно, напряженность связи $\text{C}=\text{C}$ не оказывает решающего влияния на направление реакции. При гидроборировании вышеуказанных диенов с хорошими выходами были получены продукты присоединения по одной из двух двойных связей. Также показано, что при использовании в качестве гидроборирующих агентов замещенных бора-

нов селективность присоединения увеличивается. Так, скорость присоединения тетра(3-метил-2-бутил)диборана к цикlopентену в 108 раз больше, чем к циклогексену, тогда как в случае борана только в 2.3 раза [3].

Гидроборирование диена (I) проводили дибораном, дициклогексилбораном [6], 1,3,2-бензодиоксаборолом [7] и 9-борабицикло[3.3.1]нонаном [8] в абсолютном ТГФ. Диборан был получен из NaBH_4 и эфирата трехфтористого бора. В качестве растворителя в опытах с дибораном применяли также абсолютный эфир и диглим. При окислении продуктов присоединения бихроматом натрия с серной кислотой с выходом 60—75% (в расчете на прореагировавший диен) образовывалась смесь 4 ненасыщенных кетонов (II—V), т. е. происходило моногидроборирование по цикlopентеновой или циклогексеновой двойной связи. Полученные результаты приведены в табл. 1.

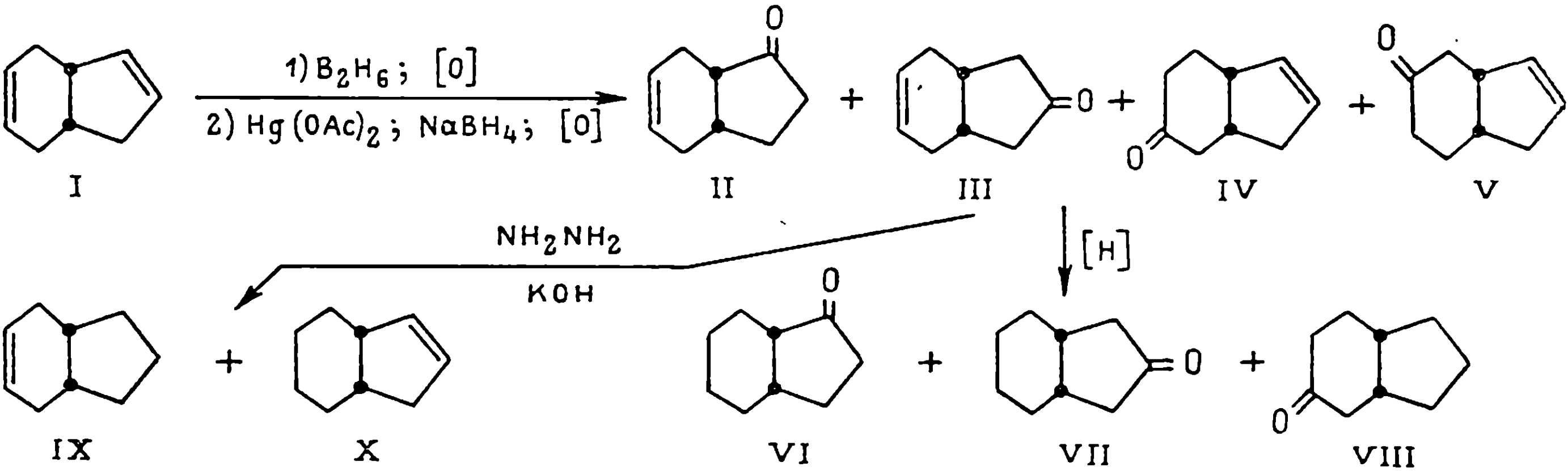
Т а б л и ц а 1

Состав (%) продуктов гидроборирования бицикло[4.3.0]-нона-3,7-диена (I) с последующим окислением

№ опыта	Растворитель	Гидроборирующий агент	Выход кетонов в расчете на превращенный диен, %	Бицикло[4.3.0]нон-			Бицикло[4.3.0]-нонан-		
				3-ен-7-он + 3-ен-8-он (II+III)	7-ен-3-он (IV)	7-ен-4-он (V)	7-он (VI)	8-он (VII)	3-он (VIII)
1	Диглим	B_2H_6	70	63	17	20	22	41	38
2	Эфир	B_2H_6	80	68	18	15	32	36	32
3	ТГФ	B_2H_6	67	67	16	17	30	38	32
4	ТГФ	Дициклогексилборан	55	63	18	19	32	38	30
5	ТГФ	1,3,2-Бензодиоксаборол ^a	70	76	11	12	34	36	20
6	ТГФ	9-Борабицикло[3.3.1]нонан	60	80	11	9	26	56	18

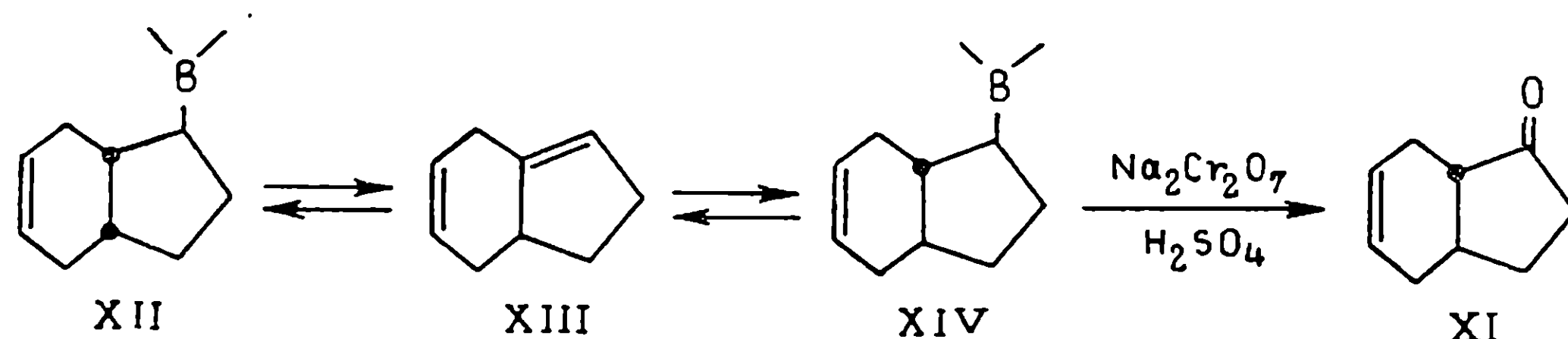
П р и м е ч а н и е. ^a Авторы благодарят С. А. Лермонтова за препарат бензодиоксаборола.

Идентификацию продуктов реакции проводили исследованием спектров ЯМР ^{13}C непредельных кетонов в сочетании с анализом ГЖХ, а также превращением их в соответствующие предельные кетоны (VI—VIII) и непредельные углеводороды (IX, X), изучением их спектров и времен удерживания и сравнением этих свойств со свойствами заведомых образцов, которые были получены встречным синтезом. При анализе смесей кетонов (II—V) методом ГЖХ не происходит разделения изомеров (II) и (III). Поэтому соотношение этих кетонов определено по соответствующим предельным кетонам (VII) и (VIII) либо методом ЯМР ^{13}C .



При присоединении B_2H_6 к диену (I) состав кетонов и их выход практически не зависел от использованного растворителя и метода введения борана. Оказалось, что содержание кетонов (II+III) с карбонильной группой в пятичленном цикле примерно в два раза больше, чем кетонов (IV+V) с группой $\text{C}=\text{O}$ в шестичленном цикле. Следовательно, цикlopентеновая двойная связь несколько более активна, но не настолько,

чтобы реакция протекала селективно. Кетоны (IV) и (V) содержались в продуктах реакции в равных количествах, т. е. присоединение бора к симметрично замещенной циклогексеновой двойной связи протекает практически в одинаковой степени по C^3 и C^4 . Что же касается кетонов с группой $C=O$ в пятичленном цикле, то содержание изомера (III) в 1.2—1.4 раза больше, чем изомера (II); таким образом, присоединение бора к цикlopентеновой двойной связи протекает в большей степени к атому C^8 , чем к C^7 , что обусловлено, очевидно, стерическими причинами. Вместе с тем при гидроборировании эндо-трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундека-3,8-диена и эндо-трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундец-8-ена [4], а также дициклопентадиена [5] присоединение бора к цикlopентеновой двойной связи протекало в 2 или 1.5 раза больше к атому углерода, ближайшему к месту сочленения циклов. При присоединении борана к диену (I) во всех опытах наблюдалось также образование небольшого количества (5—8%) кетона, который, по данным ЯМР ^{13}C , очевидно, представляет собой транс-бицикло[4.3.0]нон-3-ен-7-он (XI) [9]. Кетон с транс-сочлененными циклами мог получиться в результате дегидроборирования цис-органоборана (XII) с промежуточным образованием изомерного диена (XIII), из которого затем при присоединении диборана и возникает боран (XIV) и кетон (XI).



В нескольких опытах было получено также до 10% продуктов присоединения по обоим двойным связям.

Присоединение замещенных боранов к диену (I) протекает более избирательно, чем B_2H_6 . Наиболее избирательна реакция в случае 9-бора-бицикло[3.3.1]нонана. При этом содержание кетонов (II+III) с карбонильной группой в пятичленном цикле в четыре раза больше, чем кетонов (IV+V). Существенно также, что повышается относительное содержание кетона (III), тогда как соотношение кетонов (IV) и (V) не изменяется. Следовательно, присоединение пространственно-затрудненного 9-бора-бицикло[3.3.1]нонана протекает преимущественно к наименее экранированному атому C^8 .

Оксимеркурирование непредельных углеводородов проводят в различных растворителях, при этом скорости реакций существенно зависят от полярности среды [10, 11]. В полярных растворителях реакция протекает через промежуточные стадии образования меркурийнивого катиона и его последующего взаимодействия с нуклеофилом, тогда как в неполярных средах — вероятнее всего, через шестицентровое переходное состояние [11, 12].

В отличие от гидроборирования при оксимеркурировании циклогексен в полярных растворителях несколько более активен, чем цикlopентен ($k_{отн.}$ 1.00 и 0.78) [10]. Скорости соответствующих реакций в неполярных средах не определялись.

При присоединении ацетата ртути к диеновым углеводородам отличие реакционной способности различных двойных связей (циклопентеновой, норборненовой, бицикло[2.2.2]октеновой) достаточно, чтобы осуществить реакцию селективно лишь по одной двойной связи [4, 5, 10]. Известно также, что в полициклических диенах большое влияние на скорость, а в некоторой степени и на направление реакции оказывает наличие второй двойной связи. Так, присоединение ацетата ртути к эндо-трицикло[5.2.2.0^{2,6}]ундека-3,8-диену и к соответствующему соединению с одной двойной связью проходит с участием цикlopентеновой двойной связи, однако в случае диена скорость реакции намного выше. Авторы полагают,

что это обусловлено стабилизацией промежуточно образующегося меркуриниевого иона за счет координации со второй двойной связью [4].

Оксимеркурирование диена (I) проводили ацетатом ртути с последующим восстановлением натрийборгидридом. В качестве растворителей использовали CH_3COOH , ТГФ, воду и водный ТГФ. Кроме того, проводили реакции во всех этих растворителях с добавлением HClO_4 . При проведении реакции в воде и в водном ТГФ образовывались непредельные спирты, а в абсолютном ТГФ и в уксусной кислоте — соответствующие ацетаты, которые затем омыляли до спиртов. Идентификацию продуктов реакции проводили по соответствующим непредельным кетонам, которые были получены окислением спиртов. Выход непредельных кетонов в расчете на прореагировавший диен составлял 60—70%. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2
Состав (%) продуктов оксимеркурирования—демеркурирования бицикло[4.3.0]нона-3,7-диена (I) с последующим окислением ^a

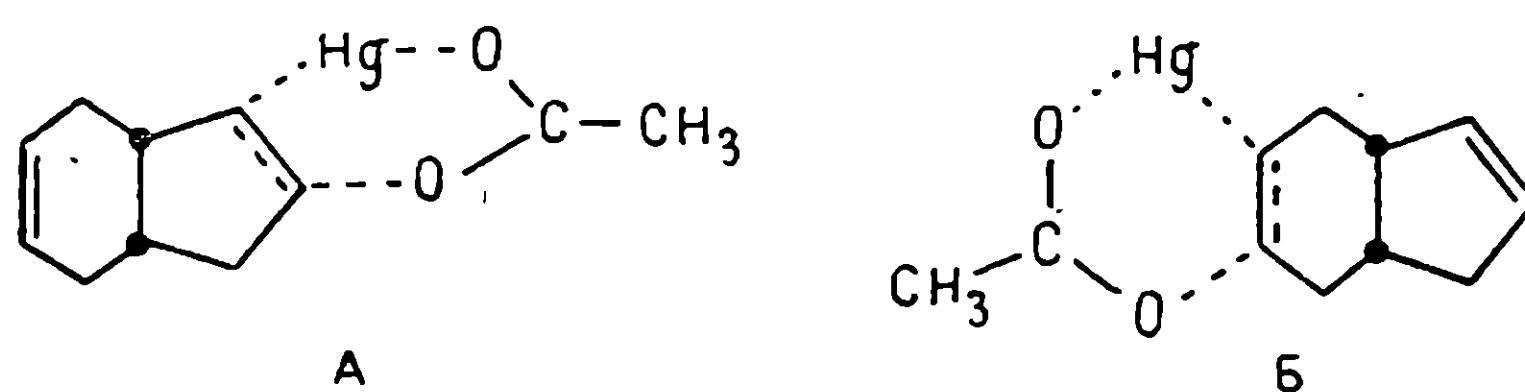
№ опыта	Растворитель	Время реакции, ч	Степень превращения диена, %	Выход кетонов в расчете на превращенный диен, %	Бицикло[4.3.0]нон-			Бицикло[4.3.0]нонан-		
					3-ен-7-он 3-ен-8-он (II + III)	7-ен-3-он (IV)	7-ен-4-он (V)	7-он (VI)	8-он (VII)	3-он (VIII)
1	CH_3COOH	10	50	70	46	34	20	11	41	48
2	ТГФ	5	15	55	39	43	18	15	32	53
3	Вода	3	55	70	46	36	18	14	36	50
4	Вода—ТГФ, 70 : 30	1	62	72	26	63	11	7	20	73
5	Вода—ТГФ, 50 : 50	1	67	70	22	70	8	2	23	75
6	Вода—ТГФ, 30 : 70, 20 : 80, 12 : 88	1	73	76	9	86	5	1	8	91
7	Вода—ТГФ, 10 : 90	1	72	75	5	91	4	—	—	—
8	Вода—ТГФ, 7 : 93	1	60	70	12	84	4	—	—	—
9	Вода	3 ^б	65	—	3	50	47	—	—	—
10	Вода	12 ^{б, в}	90	—	—	53	47	—	—	—
11	Вода—ТГФ, ^б 20 : 80	1	70	—	5	53	42	—	—	—
12	CH_3COOH ^б	5	55	—	10	60	30	—	—	—
13	Вода— CH_3COOH , 20 : 80	1	30	—	2	63	35	—	—	—

П р и м е ч а н и е. ^a В каждом случае проведено два параллельных опыта. ^б Опыты № 9—12 проведены с добавкой HClO_4 . ^в Кроме кетонов (II—V), образуется еще 20% неидентифицированного соединения.

Оказалось, что так же, как и гидроборирование, оксимеркурирование—демеркурирование с последующим окислением приводит к смеси четырех возможных кетонов (II—V). Однако в данном случае скорость присоединения ацетата ртути и состав продуктов реакции существенно зависят от природы применяемого растворителя.

Присоединение ацетата ртути к диену (I) в малополярных растворителях происходит очень медленно. Так, например, в CH_3COOH за 10 ч достигается степень превращения 50%, а в ТГФ за 5 ч лишь 15%. Суммарное соотношение кетонов (II+III) и (IV+V) при этом примерно равно 1, следовательно, в этих растворителях присоединение ацетата ртути к цикlopентеновой и циклогексеновой двойной связи протекает с близкими скоростями. Однако из четырех возможных кетонов преимущественно образуются только два (III, IV). Это свидетельствует о том, что присоединение ртути протекает предпочтительно к одному из двух углеродов каждой $\text{C}=\text{C}$ связи (C^4 и C^7), находящихся на ближайшем расстоянии от соседней двой-

ной связи, и что промежуточно реализуются в основном переходные состояния А и Б.



Наиболее селективно протекает оксимеркурирование диена (I) в водном ТГФ в качестве полярного растворителя. Реакция проходит быстро, за 5—10 мин, при этом степень превращения диена достигает 70—75% и мало зависит от содержания воды в ТГФ. Однако соотношение воды и ТГФ существенно влияет на селективность реакции: чем меньше содержание воды, но не менее 10%, тем избирательнее протекает присоединение ацетата ртути по циклогексеновой двойной связи. Так, суммарное содержание кетонов (IV+V) в смеси достигает 91—95% при концентрации воды в ТГФ от 10 до 33%.

Очень важно, что малое содержание воды в ТГФ влияет не только на избирательность реакции по отношению к циклогексеновой двойной связи, но и способствует почти исключительному присоединению ртути к атому C⁴. В результате этого при оксимеркурировании—демеркурировании с последующим окислением получена смесь, содержащая 91% кетона (IV), 4% кетона (V) и только 5% кетона (III). Из этой смеси кетонов через семикарбазон был выделен индивидуальный кетон (IV).

Таким образом, при проведении оксимеркурирования в полярном растворителе (ТГФ—вода) циклогексеновая двойная связь настолько активнее цикlopентеновой, что присоединение удастся провести почти избирательно. Вместе с тем наличие цикlopентеновой двойной связи оказывает решающее влияние на направление атаки нуклеофила и образование связи углерод—ртуть. Можно полагать, что в промежуточно образующемся меркуриниевом ионе ртуть может координироваться со второй двойной связью, так как в *цис*-сочлененном диене обе связи C=C достаточно сближены между собой.

При увеличении количества воды в ТГФ (50—75%) присоединение ацетата ртути к диену (I) проходит только на 70—75% по циклогексеновой двойной связи.* При этом из двух кетонов (II, III), получаемых за счет реакции по цикlopентеновой двойной связи, также преимущественно образуется только один, а именно изомер (III) (табл. 2, оп. № 4, 5). Очевидно, и в этом случае влияние второй двойной связи предопределяет образование связи C⁷—ртуть. Кроме того, и стерические факторы должны способствовать подходу нуклеофила к наименее экранированному углероду C⁸. Такие аналогии известны в литературе для углеводородов с одной двойной связью в молекуле. Так, при оксимеркурировании—демеркурировании бицикло[3.3.0]окт-2-ена в водном ТГФ образуется преимущественно бицикло[3.3.0]октан-3-ол [13], а из 3,4-диметилциклопентена — 3,4-диметилциклопентанол [14].

Интересно, что при взаимодействии ацетата ртути с диеном (I) в воде (без ТГФ) реакция протекает медленно и образуется смесь такого же состава, что и в присутствии CH₃COOH и ТГФ, т. е. малополярных растворителей. Вероятно, это обусловлено очень малой растворимостью диена (I) в воде, и реакция фактически идет на границе раздела двух фаз.

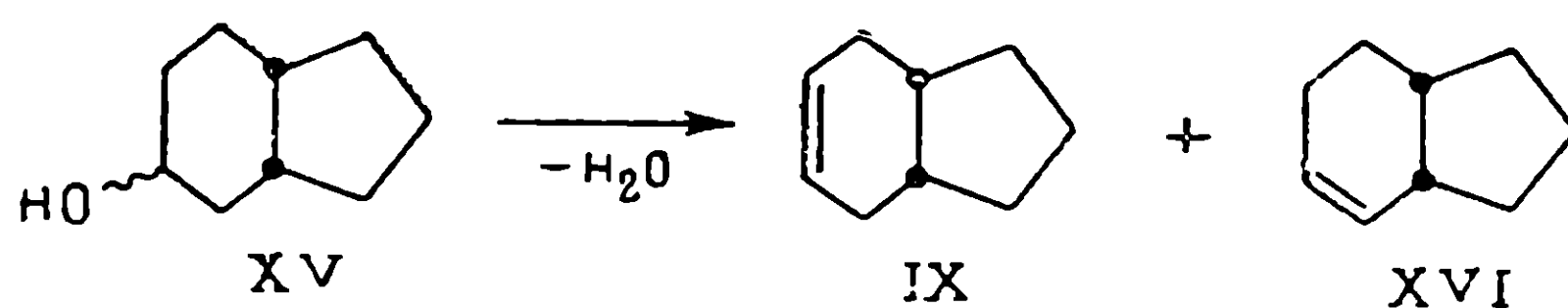
Известно, что сильные кислоты катализируют не только присоединение нуклеофила к меркуриниевому иону, но и обратную реакцию [12, 14]. Поэтому проведение оксимеркурирования в присутствии сильных кислот может способствовать получению термодинамически контролируемых, т. е. наиболее устойчивых продуктов реакции.

* В работе по оксимеркурированию—демеркурированию диена (I) в водном ТГФ, 1 : 1, принимал участие Ч. Ратнаяке.

Оказалось, что при взаимодействии ацетата ртути с диеном (I) во всех исследованных растворителях, но с добавкой HClO_4 , после демеркурирования и окисления образуются смеси одинакового состава, содержащие 50—55% кетона (IV), 40—45% кетона (V) и 3—7% кетонов (II+III). Следовательно, наиболее устойчивыми изомерами являются продукты присоединения по циклогексеновой двойной связи, причем в этом случае нет различия между изомерами с заместителем у C^3 и C^4 . Таким образом, в присутствии HClO_4 можно получать смесь кетонов (IV+V), содержащую значительные количества не описанного ранее изомера (V).

Синтез заведомых насыщенных кетонов (VI—VIII) осуществлен по описанным ранее способам. Все кетоны получены окислением соответствующих спиртов бихроматом натрия с серной кислотой. Цис-бицикло[4.3.0]нонан-8-олы получены гидрированием индан-2-она, который синтезирован из индена окислением надмуравьиной кислотой с последующей дегидратацией [15]. Цис-бицикло[4.3.0]нонан-7-олы получены гидрированием индан-1-ола, который синтезирован из индена путем присоединения HCl с последующим окислением [16]. Следует отметить, что гидрирование ароматического кольца в обоих инданолах с OH группой в пятичленном цикле в присутствии скелетного никеля в автоклаве при 160°C сопровождается восстановлением OH группы и в результате образуется смесь цис-гидриндана и цис-гидринданола с низким содержанием последнего (10—18%). При гидрировании же в этих условиях индан-5-ола, полученного сульфированием индана с последующим сплавлением со щелочью [17], OH группа в шестичленном цикле не затрагивается и выход цис-бицикло[4.3.0]нонан-3-ола (XV) составляет 90%. Гидрирование ароматического кольца во всех случаях приводило к цис-сочлененным бициклическим соединениям, а OH группа в полученных спиртах, согласно ЯМР ^{13}C спектрам, занимает как цис-, так и транс-положение ($\sim 1 : 1$).

При восстановлении смеси ненасыщенных кетонов (II—V) по методу Кижнера—Хуан-Минлона выделены смеси непредельных углеводородов (IX) и (X). Первый из них получен также в смеси с цис-бицикло[4.3.0]нон-2-еном (XVI), 1 : 2, при дегидратации спирта (XV). Относительные времена удерживания этих углеводородов, а также всех других исследованных соединений приведены в табл. 3.



Строение полученных в работе кетонов, спиртов и углеводородов подтверждены исследованием их спектров ЯМР ^{13}C . Величины химических сдвигов этих соединений приведены в табл. 4 и 5. Кетоны (II—V, XI) исследовали в виде смесей изомеров, обогащенных одним из них. Поскольку 5 непредельных кетонов при анализе методом ГЖХ на капиллярных колонках выходят в виде 4 пиков и, судя по их относительным временам удерживания, имеют достаточно близкие температуры кипения, для частичного разделения изомеров были получены соответствующие бисульфитные соединения. Оказалось, что по своей склонности к реакции с NaHSO_3 кетоны располагаются в следующий ряд $(\text{IV}) \approx (\text{V}) \gg (\text{III}) > (\text{II}) \approx (\text{XI})$, т. е. изомеры с группой $\text{C}=\text{O}$ в шестичленном цикле реагируют быстрее, а изомеры (II, XI) с карбонильной группой у атома C^7 — медленнее всех.

Из табл. 4 следует, что химические сдвиги ядер ^{13}C углерода карбонильной группы зависят от величины цикла, в котором она находится, и различаются на 4—5 м. д. Также существенно различаются величины химических сдвигов непредельных углеродных атомов в зависимости от положения $\text{C}=\text{C}$ связи в пяти- или шестичленном кольце. На основании этих данных легко отличить кетоны (II) и (III) от кетонов (IV) и (V), а изомеры

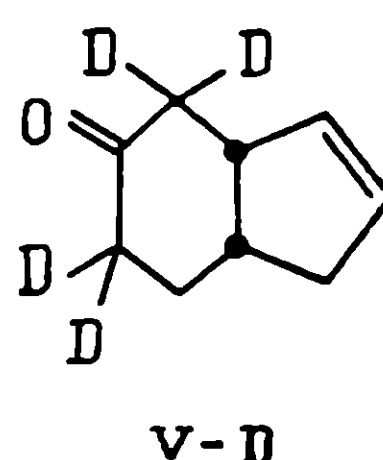
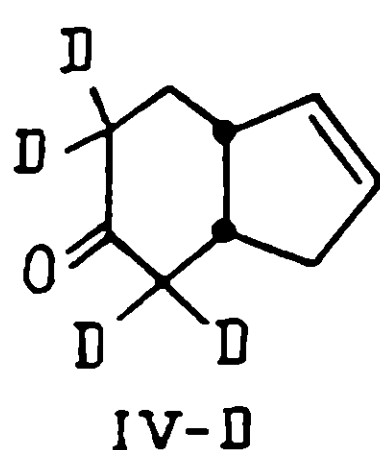
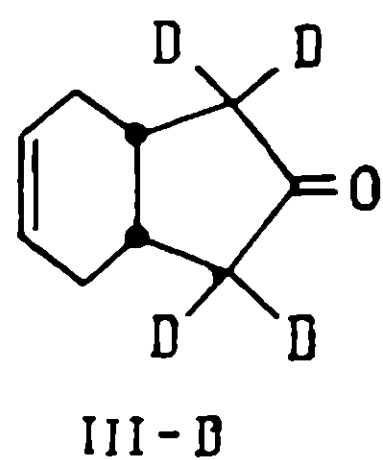
Т а б л и ц а 3

Относительные времена удерживания исследованных кетонов и углеводородов
(капиллярная колонка 50000×0.25 мм)

Соединение	Относительное время удерживания	
	Apiezon-L	ПЭГ-6000
	120° С	130° С
Индан	100	100
Транс-бицикло[4.3.0]нон-3-ен-7-он (XI)	—	392
Цис-бицикло[4.3.0]нон-7-ен-3-он (IV)	210	456
Цис-бицикло[4.3.0]нон-7-ен-4-он (V)	218	475
Цис-бицикло[4.3.0]нон-3-ен-7-он (II)	235	504
Цис-бицикло[4.3.0]нон-3-ен-8-он (III)	235	504
	120° С	110° С
Индан	100	100
Цис-бицикло[4.3.0]нонан-7-он (VI)	312	385
Цис-бицикло[4.3.0]нонан-8-он (VII)	355	450
Цис-бицикло[4.3.0]нонан-3-он (VIII)	370	505
	110° С	80° С
Индан	58	21
Цис-бицикло[4.3.0]нон-7-ен (X)	73.5	28
Цис-бицикло[4.3.0]нон-2-ен (XVI)	78	29.5
Цис-бицикло[4.3.0]нон-3-ен (IX)	61	33
Цис-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диен (I)	100	100

(II) и (III) в свою очередь легко различаются по числу неэквивалентных атомов углерода (9 и 5 соответственно). Эти же данные позволили доказать строение кетона (XI), полученного в качестве побочного продукта при гидроборировании диена (I).

Однако соотнесение ранее не описанных кетонов (IV) и (V) представило значительные трудности и оказалось возможным только путем изучения спектров ЯМР ^{13}C смеси соответствующих дейтеропроизводных (IV-D) и (V-D), полученной по методике [18], а также комплексов кетонов с $\text{Yb}(dpm)_3$.



Пользуясь спектром дейтерированных кетонов (III—V), легко отнести химические сдвиги углеродных атомов, находящихся в α -положениях к карбонильным группам, из-за отсутствия соответствующих линий в дейтерированном образце. Из смеси дейтерированных и недейтерированных кетонов можно измерить изотопные эффекты дейтерия через несколько связей. Однако возможность конформационных изотопных эффектов [19] усложняет их применение для выявления линий, относящихся к кетонам (IV) и (V). Тем не менее изотопный сдвиг линии от CH группы при 43.1 м. д. только на 0.03 м. д. в сильное поле свидетельствует о том, что эта CH группа не расположена рядом с CD_2 , и сигнал должен принадлежать C^6 кетона (IV), а не C^1 кетона (V). Различная концентрация кетонов (IV) и (V) в смеси позволяет по этому признаку соотнести все остальные линии к двум кетонам. Кроме того, аллильная CH_2 группа в кетоне (IV-D) сдвинута в сильное поле на 0.07 м. д., в то время как в кетоне (V D) изотопный эффект в этом положении не наблюдается.

Т а б л и ц а 4

Химические сдвиги ядер ^{13}C исследованных соединений (м. д., в сторону слабого поля от TMC)

Соединение	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹
Цис-бицикло[4.3.0]нон-3-ен-7-он (II)	32.2	25.9	125.0	125.3	21.4	47.0	218.9	34.1	26.6
Цис-бицикло[4.3.0]нон-3-ен-8-он (III)	32.4	26.4	124.7	124.7	26.4	32.4	44.6	218.7	44.6
Цис-бицикло[4.3.0]нон-7-ен-3-он (IV)	33.8	43.6	213.1	37.1	25.5	43.1	133.5	130.4	40.4
Цис-бицикло[4.3.0]нон-8-эн-3-он (V)	43.3	42.5	213.0	37.5	27.3	33.7	39.8	130.3	133.5
Транс-бицикло[4.3.0]нон-3-эн-7-он (XI)	38.9	32.6	126.3	127.0	25.4	51.1	218.8	37.3	28.0
Цис-бицикло[4.3.0]нонан-7-он (VI)	36.8	28.7	26.0	24.6	23.4	49.8	219.5	34.9	23.0
Цис-бицикло[4.3.0]нонан-8-он (VII)	35.9	27.7	22.8	22.8	27.7	35.9	43.3	219.7	43.3
Цис-бицикло[4.3.0]нонан-3-он (VIII)	37.5	43.3	213.5	38.4	27.5	38.9	31.8	24.3	32.3
Цис-бицикло[4.3.0]нон-3-ен (IX)	36.3	27.0	125.6	125.6	27.0	36.3	31.2	21.8	31.2
Цис-бицикло[4.3.0]нон-2-ен (XVI)	39.9	131.3	126.4	23.6	26.3	37.3	32.8	24.5	31.2
Цис-бицикло[4.3.0]нон-7-ен (X)	37.8	28.7	23.3	23.5	28.1	44.0	136.7	130.1	37.8
Цис-бицикло[4.3.0]нонан-цис-3-ол (XVI)	39.3	37.6	70.2	30.3	25.4	38.7	27.0	22.6	32.5
Цис-бицикло[4.3.0]нонан-транс-3-ол (XVI)	39.0	36.0	66.5	33.9	26.3	39.3	30.7	22.6	28.9

Т а б л и ц а 5

Нормированные ^a величины влияния Yb(*dpm*)₃ на химические сдвиги ^{13}C кетонов (III—V)

Кетон	C=O	Положение углеродного атома относительно кетогруппы			
		α	β	γ	δ
III	77	29	14.0	7.5	4.5
IV	100	40 (C ²), 41 (C ⁴)	18.1 (C ¹), 17.5 (C ⁵)	13.5 (C ⁶), 10.8 (C ⁹)	7.5 (C ⁷ , ⁸)
V	100	39 (C ²), 40 (C ⁴)	17.5 (C ¹), 17.0 (C ⁵)	13.4 (C ⁶), 7.5 (C ⁹)	7.5 (C ⁷ , ⁸)

П р и м е ч а н и е. ^a Величины сдвига карбонильных углеродных атомов кетонов (IV) и (V) равны и приняты за 100 единиц.

Правильность анализа смеси кетонов доказывается также применением реагента химического сдвига — $\text{Yb}(\text{dpm})_3$. В случае $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ обычно преобладает псевдоконтактное взаимодействие, что отражается в регулярном уменьшении сдвигов в слабое поле по мере увеличения расстояния от места комплексообразования, в данном случае кетогруппы.

Приведенные в табл. 5 нормированные величины наблюдаемых эффектов наглядно иллюстрируют это положение для кетона (III), где через каждую дополнительную связь $\text{C}—\text{C}$ влияние Yb^{3+} уменьшается примерно в 2 раза. В кетонах (IV-D, V-D) такая простая зависимость не проявляется, но относительные эффекты на линиях около 43, 34 и 40 м. д. однозначно доказывают приведенное отнесение кетонов с преобладанием нижекипящего изомера (IV) в исследованной смеси. Следовательно, нижекипящий изомер представляет собой кетон (IV), а вышекипящий — кетон (V).

Таким образом, различие реакционной способности двойных связей в диене (I) таково, что гидроборирование диена (I) удается провести на 80% по циклопентеновой двойной связи, а оксимеркурирование на 95% по циклогексеновой двойной связи. Оксимеркурирование—демеркурирование диена (I) в водном ТГФ (10—30% воды) с последующим окислением может служить способом получения ранее не описанного кетона (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{13}C измерены на спектрометре «WH-90» при частоте 22.6 МГц. ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Цвет-1» и «ЛХМ-8-МД», капиллярная колонка 50000×0.25 мм, жидкая фаза «ПЭГ-6000» и «Apiezon-L».

Ц и с - б и ц и к л о [4.3.0] н о н а - 3,7 - д и е н (I) выделяли ректификацией на колонке в 80 т. т. из технического продукта, т. кип. 78°C (50 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4970. Литературные данные: т. кип. 84°C (66 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4978 [20].

Г и д р о б о р и р о в а н и е д и е н а (I) проводили в атмосфере аргона и в абсолютированных растворителях. Исходный диен (I), циклогексен, циклоокта-1,5-диен сушили над Na или CaH_2 . Использовали свежеперегнанный над CaH_2 эфират трехфтористого бора. Соотношение реагентов в молях во всех опытах составляло — диен (I) : NaBH_4 : $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} = 2.5—3 : 1 : 1.1$.

а. К 30.0 г диена (I), 3.8 г NaBH_4 в 50 мл диглима при интенсивном перемешивании и охлаждении добавили за 80 мин 18 мл $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, поддерживая температуру при $25—30^\circ\text{C}$. Через 2 ч добавили 200 мл эфира и затем по каплям за 1.5 ч раствор 35 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 15 мл конц. H_2SO_4 в 160 мл воды при охлаждении и интенсивном перемешивании при $25—30^\circ\text{C}$. Эфирный слой отделили, из водного продукты экстрагировали эфиром. Экстракты промыли водой, насыщенным раствором соды, снова водой и сушили MgSO_4 . Разгонкой на колонке 80 т. т. выделили 9.5 г исходного диена и 15.8 г смеси кетонов (II—V); одна из нижекипящих фракций разгонки [т. кип. 105.5°C (17 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4985] содержала 33% кетонов (II+III), 25% транс-кетона (XI), 24% кетона (IV) и 18% кетона (V). При обработке ее раствором NaHSO_3 была выделена смесь кетонов, не вступившая в реакцию и содержавшая 40% кетона (XI), 30% кетона (II) и 30% кетона (III), т. е. обогащенная транс-изомером (XI). Литературные данные для кетона (XI): т. кип. 99°C (12 мм рт. ст.), n_D^{25} 1.4942 [9].

Одна из вышекипящих фракций [т. кип. 107.5°C (17 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5025] содержала 81% кетона (II+III), 8% кетона (IV) и 10% кетона (V). При обработке этой фракции раствором NaHSO_3 из бисульфитного соединения выделена смесь, обогащенная изомером (III) (63%), а смесь непрореагировавших кетонов содержала преимущественно (52%) кетон (II). Литературные данные для кетона (II): т. кип. $103—104^\circ\text{C}$ (13 мм рт. ст.), $n_D^{19.7}$ 1.5005; для кетона (III): т. кип. $50—53^\circ\text{C}$ (0.3 мм рт. ст.) [2]. Аналогично проводили гидроборирование диена (I) (4—8 г) в ТГФ и эфире.

б. Диборан, полученный из 15 мл эфирата трехфтористого бора, 2.3 г NaBH_4 в 20 мл эфира, пропускали через раствор эфира, содержащий NaBH_4 для очистки от паров BF_3 , затем в течение 1 ч через раствор 12.0 г диена (I) в 50 мл ТГФ и перемешивали еще 1 ч. После окисления $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 и обычной обработки перегонкой выделили 10.0 г смеси кетонов (II—V), т. кип. 92—94 °С (9 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5005.

в. Через раствор 8.0 г циклогексена в 40 мл ТГФ в течение 40 мин пропускали B_2H_6 , полученный из 7.2 мл эфирата трехфтористого бора и 1.5 г NaBH_4 в эфире, и перемешивали смесь еще 1 ч. Затем реакционную смесь нагрели до 65 °С для удаления следов B_2H_6 , охладили и добавили по каплям 6.0 г диена (I). Если реакционную смесь затем выдерживали 10 ч при 20 °С, степень превращения диена составляла 20%, а после нагревания в течение 3 ч при 35—40 °С — 40%. После окисления и обычной обработки состав продуктов реакции в обоих случаях одинаковый.

г. В запаянной ампуле нагревали в течение 4 ч 1.0 г диена (I) и 1.1 г 1,3,2-бензодиоксаборолы [7] (1 : 1 в молях) при 100 °С. Продукты реакции растворили в эфире, окислили и обработали, как описано выше. Степень превращения диена (I) составила 20%.

д. Из 2.0 г циклоокта-1,5-диена в 10 мл ТГФ и диборана (из NaBH_4 и BF_3) получили 9-борабицикло[3.3.1]нонан [8]. К нему по каплям добавили 1.2 г диена (I) и перемешивали смесь 5 ч. Смесь окислили и обработали, как описано выше. Степень превращения диена составила 45%.

О к с и м е р к у р и р о в а н и е — д е м е р к у р и р о в а н и е д и е н а (I). В реакцию вводили эквимолекулярные количества диена и ацетата ртути. Демеркурирование получаемых ртутьорганических соединений проводили NaBH_4 , а окисление спиртов в кетоны — бихроматом натрия с серной кислотой. Выходы, степень превращения диена и состав получаемых кетонов приведены в табл. 2.

а. В CH_3COOH или ТГФ. К 19.0 г ацетата ртути в 40 мл растворителя добавили 7.0 г диена (I) и перемешивали смесь 5—10 ч. Затем к реакционной смеси добавили 50 мл воды и 100 мл эфира, нейтрализовали K_2CO_3 до слабощелочной среды, медленно добавили 0.5 М. раствора NaBH_4 в 3 н. растворе NaOH и перемешивали 1 ч. Образовавшиеся ацетаты омыляли кипячением со спиртовым раствором щелочи, разбавляли смесь водой и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор спиртов отмывали водой от этанола и окисляли бихроматом натрия с серной кислотой. За полнотой окисления следили методом ГЖХ. Перегонкой выделили ненасыщенные кетоны (II—V).

б. В водном ТГФ. При растворении 19.0 г ацетата ртути в 40 мл водного ТГФ, 1 : 1, образуется желтая суспензия. К ней по каплям при перемешивании добавили 7.0 г диена; через 5—10 мин окрашивание исчезло, но для полноты протекания реакции смесь перемешивали 1 ч. Затем приливали 50 мл 3 н. раствора NaOH и 100 мл эфира, охладили ледяной водой, добавили 50 мл 0.5 М. раствора NaBH_4 в 3 н. растворе NaOH и перемешивали 1 ч. Образовавшиеся спирты экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и затем окисляли бихроматом натрия с серной кислотой. После обычной обработки перегонкой выделили 2.2 г диена (I) и 4.5 г смеси кетонов (II—V), т. кип. 94—95 °С (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5015. В нескольких опытах были выделены разгонкой смеси бицикло[4.3.0]ноненолов, т. кип. 105—108 °С (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5025, выход 70—80%. Опыты с иным содержанием воды и ТГФ проводили аналогичным образом.

С е м и к а р б а з о н б и ц и к л о [4.3.0] н о н - 7 - е н - 3 - о н а (IV) получен из 0.7 г смеси кетонов, выделенной в оп. № 9 (табл. 2), содержащей 91% изомера (IV). После перекристаллизации из этанола (4 раза), выход 0.6 г. бесцветные пластинки с т. пл. 184—185 °С. ИК спектр в вазелиновом масле: ν (C=N) 1601 cm^{-1} , ν (C=O) 1685 cm^{-1} . Найдено %: С 62.16, 61.91; Н 7.86, 7.85; N 21.72, 21.88. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено %: С 62.16; Н 7.82; N 21.78.

При разложении семикарбазона путем нагревания с 3 н. HCl регенерирован кетон (IV), индивидуальный, по данным ГЖХ: n_D^{20} 1.4995. ИК спектр: ν (C=O) 1729 см^{-1} .

в. В о д е. В 40 мл воды растворили 19.0 г ацетата ртути, при перемешивании добавили 7.0 г диена (I) и перемешивали еще 3 ч. Образовавшуюся белую аморфную массу обработали так, как в случае б. При перегонке выделили 3.3 г исходного диена и 2.9 г смеси кетонов (II—V).

г. В п р и с у т с т в и и HClO_4 [13]. К 3.2 г ацетата ртути в 20 мл соответствующего растворителя добавили 1.0 г HClO_4 , затем 1.2 г диена (I) (1 : 1 в молях) и перемешивали смесь при проведении реакции в воде 3 и 12 ч, в уксусной кислоте — 5 ч, а в водном ТГФ (20% воды) — 0.5 и 1 ч. Кислоту нейтрализовали добавлением K_2CO_3 , ртутьорганические соединения восстановили NaBH_4 и спирты окислили, как описано выше.

Ц и с - б и ц и к л о [4.3.0] н о н а н о н ы (VI—VIII). а. При комнатной температуре и атмосферном давлении гидрировали 2.2 г смеси кетонов (II—V) в 10 мл этанола в присутствии скелетного никеля. Оказалось, что в этих условиях происходило также частичное гидрирование C=O до CHOH (особенно в шестичленном цикле). Поэтому продукт гидрирования разбавили эфиром, отмыли водой от этанола и затем окислили бихроматом натрия с серной кислотой. За полнотой окисления следили методом ГЖХ. После соответствующей обработки и перегонки выделили 1.9 г (85%) смеси кетонов (VI—VIII).

б. Исходя из индана по способу [17] получен индан-5-ол. Из индана по методу [15] получен индан-1-он, а по методу [16] — индан-2-он. Гидрирование этих трех кетонов проводили в автоклаве при 160 °C и начальном давлении H_2 100 атм в присутствии скелетного никеля в растворе метанола. Из индан-5-ола при этом получено 23 г (90%) цис-бицикло[4.3.0]нонан-3-ола, т. кип. 105 °C (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4968. Литературные данные: т. кип. 113 °C (14 мм рт. ст.) [17]. По данным спектров ЯМР ^{13}C , образуется смесь спиртов с OH группой в цис- и транс-положениях, 1 : 1. Отнесение сигналов изомеров было сделано на основании исследования спектров смеси спиртов с большим содержанием транс-изомера, полученной из продуктов оксимеркурирования диена (I).

Из индан-1-ола получен цис-гидриндан и 0.5 г (10%) цис-бицикло[4.3.0]нонан-7-ола [ИК спектр: 3350 см^{-1} (OH)], а из индан-2-ола — цис-гидриндан и 4.5 г цис-бицикло[4.3.0]нонан-8-ола (18%), т. кип. 99—102 °C (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4960, ИК спектр: 3350 см^{-1} (OH). По данным ЯМР ^{13}C , спирт также представляет собой смесь изомеров, 1 : 1, с OH группой в цис- и транс-положениях.

Окислением спиртов бихроматом натрия с серной кислотой получили: 0.8 г цис-бицикло[4.3.0]нонан-3-она (VIII), выход 80%, т. кип. 98—99 °C (7 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4848, ИК спектр (CCl_4): 1719 см^{-1} (C=O); литературные данные: т. кип. 106 °C (13 мм рт. ст.), n_D^{25} 1.4846 [21]; 0.3 г цис-бицикло[4.3.0]нонан-7-она (VI), ИК спектр (CCl_4): 1748 см^{-1} (C=O); и 0.6 г цис-бицикло[4.3.0]нонан-8-она (VII), т. кип. 96—97 °C (12 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4818, ИК спектр (CCl_4): 1745 см^{-1} (C=O); литературные данные: т. кип. 109 °C (23 мм рт. ст.), $n_D^{16.7}$ 1.4846 [22].

Ц и с - б и ц и к л о [4.3.0] н о н е н ы (IX, X). Смесь 2.0 г кетонов (II—V), 15 мл 85% гидразин-гидрата, 3.5 г KOH и 50 мл диэтиленгликоля кипятили 4 ч при 135—140 °C, затем температуру повысили до 200 °C и одновременно отгоняли смесь углеводородов и воды. Органический слой отделили, водный насытили K_2CO_3 и экстрагировали эфиром. Перегонкой выделили 1.5 г смеси углеводородов (IX, X). Соотношение этих изомеров в опытах по оксимеркурированию составило: оп. № 5 — 66 : 34, оп. № 6 — 88 : 12. Т. кип. 86 °C (80 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4820. В спектре КРС ν (C=C) 1660 и соответственно 1605 см^{-1} .

С м е с ь ц и с - б и ц и к л о [4.3.0] н о н - 2 - и - 3 - е н а (XVI, IX). При дегидратации 5.0 г цис-бицикло[4.3.0]нонан-3-ола (XV) в присутствии KHSO_4 получили 3.9 г смеси углеводородов (XVI) и (IX) в со-

отношении 2 : 1, т. кип. 56—58 °С (31 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4891; литературные данные для смеси этих изомеров: т. кип. 64—66 °С (19 мм рт. ст.), n_D^{25} 1.4850 [23].

Л и т е р а т у р а

- [1] А. А. Бобылева, Н. А. Беликова, С. В. Баранова, В. А. Арбузов, Т. И. Пехк, А. Ф. Платэ, ЖОрХ, 17, 1333 (1981); Н. А. Беликова, В. А. Арбузов, Т. И. Пехк, А. А. Бобылева, А. Ф. Платэ, ЖОрХ, 17, 2457 (1981).
- [2] R. Granger, P. F. G. Nau, C. Francois, Bull. Soc. chim., 1962, 1902; J. C. Jallageas, E. Casadevall, M. M. Mousseron, C. r., 268, 449 (1969); F. Turecek, A. Vystrel, Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 1571 (1976).
- [3] Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов. Борорганические соединения в органическом синтезе. Наука, М., 54 (1977); H. C. Brown, A. W. Moerikofer, J. Am. Chem. Soc., 85, 2063 (1963).
- [4] N. Takaishi, Y. Fujikura, Y. Inamoto, J. Org. Chem., 40, 3767 (1975).
- [5] H. C. Brown, I. Rothberg, D. L. Van der Jagt, J. Org. Chem., 37, 4098 (1972).
- [6] H. C. Brown, G. I. Klender, Inorg. Chem., 1, 204 (1962).
- [7] H. C. Brown, S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc., 93, 1816 (1971); 94, 4370 (1972).
- [8] E. F. Knights, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 90, 5280, 5281 (1968).
- [9] H. O. House, G. H. Rasmusson, J. Org. Chem., 28, 31 (1963).
- [10] H. C. Brown, P. J. Geoghegan, J. Org. Chem., 37, 1937 (1972).
- [11] С. А. Лермонтов, Н. А. Беликова, Т. Г. Скорнякова, Т. И. Пехк, Э. Т. Липпмаа, А. Ф. Платэ, ЖОрХ, 16, 2322 (1980).
- [12] О. А. Реутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов. Механизмы металлоорганических соединений. Химия, М., 222 (1972); T. T. Tidwell, T. G. Traylor, J. Org. Chem., 33, 2614 (1968).
- [13] H. C. Brown, W. J. Hammar, Tetrahedron, 34, 3405 (1978).
- [14] H. C. Brown, G. J. Lynch, W. J. Hammar, L. C. Liu, J. Org. Chem., 44, 1910 (1979).
- [15] Синт. орг. преп. ИЛ, сб. 12, 76 (1964).
- [16] Синт. орг. преп. ИЛ, сб. 2, 156 (1949).
- [17] K. Alder, H. Dortmann, Chem. Ber., 87, 1905 (1954).
- [18] H. J. Reich, M. Jautelat, M. T. Messe, F. J. Weigert, J. Am. Chem. Soc., 91, 7445 (1969).
- [19] T. Pehk, A. Laht, E. Lippmaa, OMR, 19, 21 (1982).
- [20] А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, ЖОХ, 30, 3945 (1960).
- [21] R. Granger, P. Nau, J. Nau, Bull. Soc. chim., 1958, 531.
- [22] W. Hüchel, H. Friedrich, Lieb. Ann., 451, 154 (1926).
- [23] P. D. Bartlett, E. M. Nicholson, R. Owyang, Tetrahedron, 22, 399 (1966).

Поступило 24 V 1982

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

Журнал органической химии
том XIX, вып. 2 (1983)

УДК 547.425+547.663:

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЫ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

XX. РЕАКЦИИ ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ С 1-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПЕНИЛ- И 1,4-ДИМЕТИЛ-4-ВИНИЛ- 1-ЦИКЛОГЕКСЕНАМИ. СИНТЕЗ ТИАБИЦИКЛООКТАНОВ И ТИАБИЦИКЛОНОНАНОВ

Г. А. Толстиков, Б. М. Лерман, Н. Г. Комиссарова, Л. М. Зеленова

Взаимодействием 1-метил-4-изопропенил- и 1,4-диметил-4-винил-1-циклогексенов с двухлористой серой получены соответствующие метилзамещенные дихлортиабицикло[3.3.1]нонаны. Восстановительное дехлорирование последних приводит к смесям изомерных тиабицикланов, из которых выделены ди- и триметилзамещенные 2-тиабицикло[2.2.2]-, 6-тиабицикло[3.2.1]октаны и 2-тиабицикло[3.2.2]-, 2-тиабицикло[3.3.1]нонаны; показано влияние природы восстанавливающего агента и условий процесса на изомерный состав тиабицикланов. Ацетоллиз 4,8-дихлор-5,8-диметил-2-тиабицикло[3.3.1]нонана сопровождается образованием двух изомерных тиабициклононадиенов наряду с соответствующими окси- и ацетоксипроизводными.