

Э н д о - 6 - ц и к л о п р о п и л б и ц и к л о [3.2.1] о к т а н (XVI). Выход 95%, т. кип. 79—80 °С (18 мм рт. ст.), d_4^{20} 0.92, n_D^{20} 1.4875, MR_D 47.03, выч. 47.11. Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д.): C^1 , C^5 39.0, 35.4, C^2 , C^4 , C^7 34.7, 33.4, 28.7, C^6 49.5, C^8 40.9, $\text{C}^{1'}$ 11.4, $\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{3'}$ 4.1, 4.7.

6 - Ц и к л о п р о п и л т р и ц и к л о [3.2.1.0^{2,4}] о к т а н ы (XIII) и (XIV). К раствору 0.025 моля смеси олефинов (IX) и (X) и 0.2 г ацетата палладия (II) в 25 мл эфира прибавляют за 2 ч при —10 °С 150 мл эфирного раствора диазометана (из 15 г нитрозометилмочевины). Перемешивают еще 1 ч при —10 °С и 2 ч при 25 °С. Остаток после упаривания растворителя перегоняют. Выход смеси углеводородов (XIII, XIV) 90%, т. кип. 91—92 °С (26 мм рт. ст.), d_4^{20} 0.95, n_D^{20} 1.4984, MR_D 46.00, выч. 45.69. Найдено %: С 89.20, 89.15; Н 10.90, 11.0. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$. Вычислено %: С 89.10; Н 10.90.

Э н д о - 6 - ц и к л о п р о п и л т р и ц и к л о [3.2.1.0^{2,4}] о к т а н (XIII), n_D^{20} 1.4943. Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д.): C^1 , C^5 40.0, 37.1, C^2 , C^4 10.5, 12.7, C^3 1.4, C^6 48.7, C^7 36.0, C^8 28.2, $\text{C}^{1'}$ 15.3, $\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{3'}$ 3.7, 4.7.

Э к з о - 6 - ц и к л о п р о п и л т р и ц и к л о [3.2.1.0^{2,4}] о к т а н (XIV), n_D^{20} 1.4928. Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д.): C^1 , C^5 41.1, 36.0, C^2 , C^4 15.1, 15.4, C^3 2.3, C^6 48.7, C^7 37.9, C^8 24.2, $\text{C}^{1'}$ 16.32, $\text{C}^{2'}$, $\text{C}^{3'}$ 4.3, 3.6.

Л и т е р а т у р а

- [1] Казимирчик И. В., Лукин К. А., Бебих Г. Ф., Зефиоров Н. С. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 253.
- [2] Казимирчик И. В., Лукин К. А., Борисенко А. А., Яровой С. С., Бебих Г. Ф., Зефиоров Н. С. — ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 582; Казимирчик И. В., Лукин К. А., Бебих Г. Ф., Зефиоров Н. С. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 105.
- [3] Jones M., Moss R. A. Carbenes, New York: Wiley, 1973, vol. 1, p. 105.
- [4] Wipke W. T., Goeke G. L. — J. Am. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 4244.
- [5] Тумова Л. Ф., Осокин Ю. Г., Гарбер Т. Х., Лисицин Д. М., Чаплиц Д. Н. — ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 2286.
- [6] Jefford C. W., Heros V., Burger U. — Tetrahedron Lett., 1976, p. 703.
- [7] Jefford C. W., Hill D. T., Gore J., Waegell B. — Helv. chim. acta, 1972, vol. 55, p. 790; Schomburg D., Landry D. W. — J. Org. Chem., 1981, vol. 46, p. 170.
- [8] Günther H., Herrig W., Seel H., Tobias S., Meijere A., Schrader B. — J. Org. Chem., 1980, vol. 45, p. 4329.
- [9] Бобылева А. А., Беликова Н. А., Калиниченко А. Н., Барышников А. Г., Дубицкая Н. Ф., Пехк Т. И., Липмаа Э. Т., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 1645; Калиниченко А. Н., Бобылева А. А., Беликова Н. А., Платэ А. Ф., Пехк Т. И., Липмаа Э. Т. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1449.

Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова

Поступило 11 VII 1983

УДК 547.51 + 547.499.2

Журнал органической химии
том XX, вып. 6 (1984)

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ К ЦИС-БИЦИКЛО[4.3.0]НОНА-3,7-ДИЕНУ. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА БРЕКСАНА И БРЕНДАНА

В. А. Арбузов, Г. Г. Геворкян, Т. И. Пехк,
А. А. Бобылева, Н. А. Беликова

Присоединением HCOOH , CH_3COOH и CF_3COOH к цис-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диену получены эфиры цис-бицикло[4.3.0]ноненолов, экзо- и эндо-брексан-5-олов и экзо-брендан-2-ола, определен состав продуктов реакции и его зависимость от условий ее проведения. Предложен метод разделения би- и трициклических компонентов. Обсужден механизм протекания трансаннулярной циклизации.

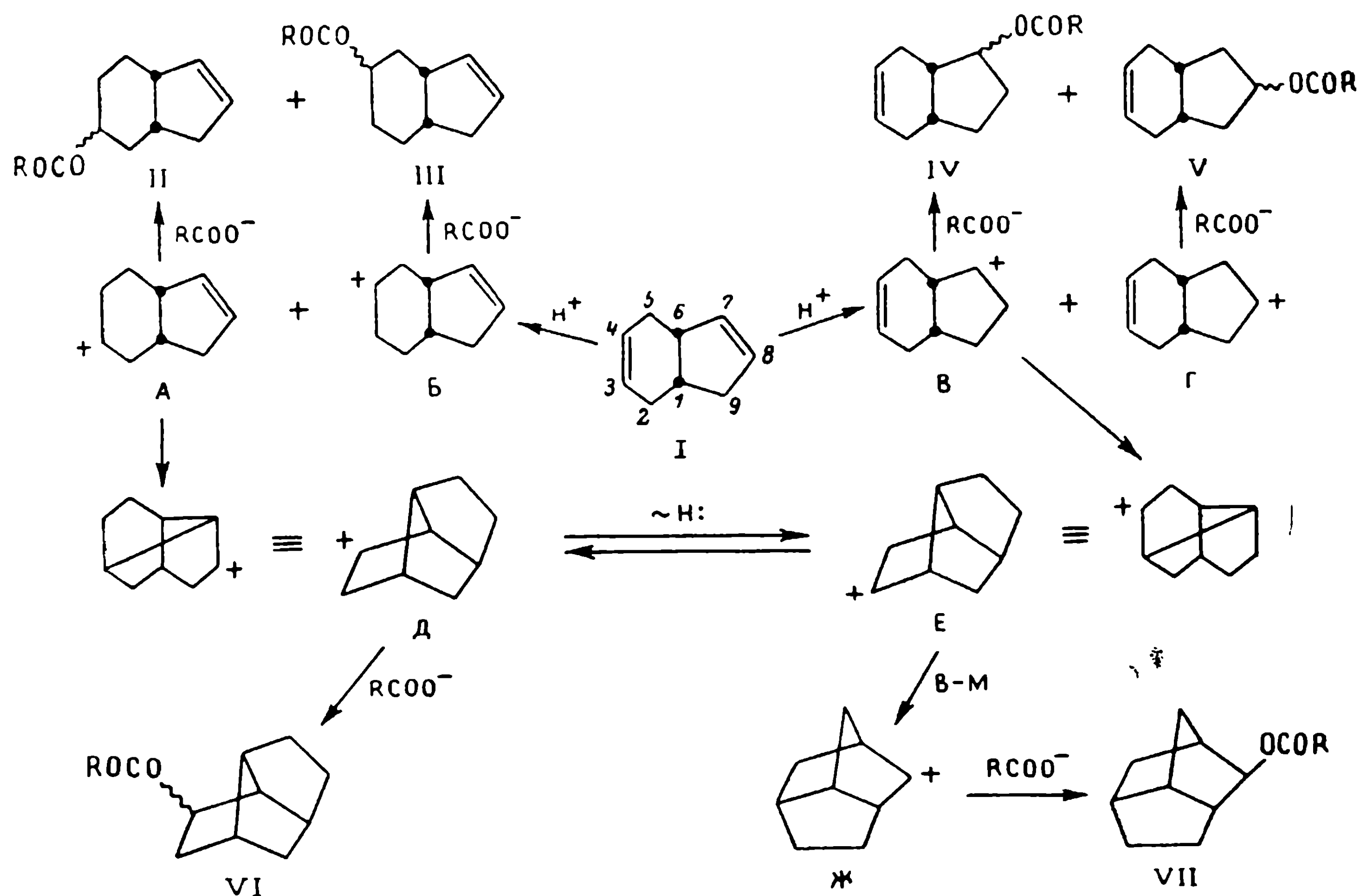
Ранее нами было показано, что при взаимодействии HCOOH и CH_3COOH с цис-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диеном (I) образуются формиаты или аце-

таты *цис*-бицикло[4.3.0]ноненолов (II—V), а также трицикло[4.3.0.0^{3,7}]-нонан-5-ола (брексан-5-ола) (VI) или трицикло[4.2.1.0^{3,7}]-нонан-2-ола (брэндан-2-ола) (VII) [1]. Учитывая доступность исходного углеводорода, получаемого конденсацией циклопентадиена с бутадиеном, взаимодействие его с органическими кислотами представляет интерес как метод получения соединений ряда бицикло[4.3.0]нонена, брексана и брэндана. Поэтому в настоящей работе изучен состав продуктов присоединения HCOOH, CH₃COOH и CF₃COOH к диену (I) и его зависимость от условий реакции, опробованы разные методы выделения би- и трициклических компонентов и рассмотрен возможный механизм образования трициклических соединений.

Диен (I) содержит двойные связи в пяти- и шестичленном циклах. Эти двойные связи обладают близкой, но не одинаковой реакционной способностью. При рассмотрении модели углеводорода видно, что молекула неплоская и в ней сближены как *цис*-сочлененные циклы, так и *sp*²-гибридизованные атомы углерода. По этой причине, несмотря на то что двойные связи не сопряжены, можно предположить, что в некоторых реакциях они могут испытывать взаимное влияние.

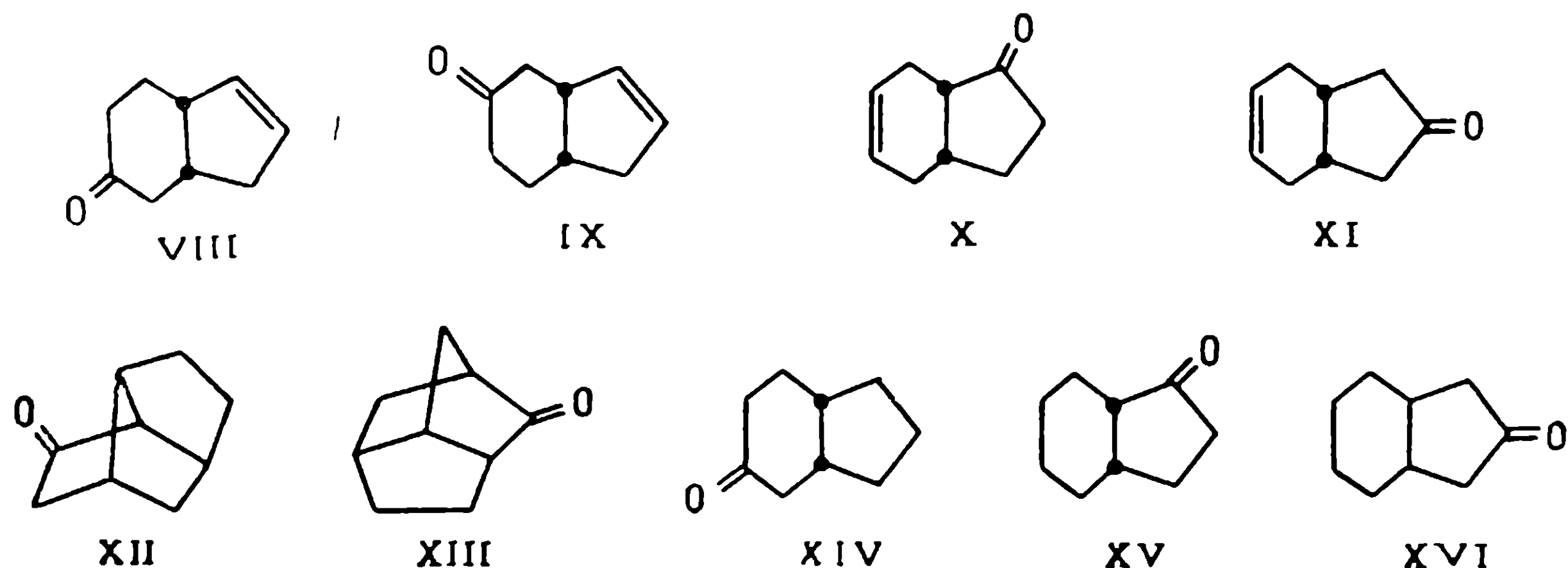
Присоединение первого моля кислоты к диеновым углеводородам протекает обычно намного быстрее, чем второго, поэтому даже при наличии избытка кислоты можно получать преимущественно моноэфиры [2]. При протонировании каждой из C=C связей диена (I) и последующем присоединении RCOO⁻ могут образоваться 4 структурных изомера (II—V), каждый из которых существует в виде *цис*- и *транс*-эпимеров. Кроме того, за счет трансаннулярной циклизации получают еще эфиры экзо- и эндо-брексан-5-ола (VI) или экзо- и эндо-брэндан-2-ола (VII), т. е. всего 11 соединений.

С х е м а 1



Ввиду того что эта сложная смесь изомеров не полностью разделяется методом ГЖХ на капиллярных колонках, состав продуктов присоединения определяли по продуктам их окисления, которые представляли собой либо смесь непредельных бициклических и трициклических кетонов (VIII—XI), либо смесь предельных бициклических и трициклических кетонов (XII—XVI). Кетоны были получены из сложных эфиров с хорошими вы-

ходами в результате гидролиза и окисления, а в случае кетонов (XII—XVI) — и гидрирования C=C связей.



Идентификация и анализ смеси цис-бицикло[4.3.0]ноненонов (VIII—XI) и цис-бицикло[4.3.0]нонанонов (XIV—XVI) и встречный синтез последних описаны ранее [3]. Трициклические и бициклические кетоны хорошо разделяются при анализе методом ГЖХ, за исключением изомеров (X) и (XI). Содержание этих компонентов определяли по соответствующим насыщенным кетонам (XV) и (XVI) или методом ЯМР ^{13}C . Строение трициклических соединений было доказано исследованием их спектров ЯМР ^{13}C .

Результаты опытов по присоединению различных органических кислот суммированы в табл. 1.

Присоединение CF_3COOH к диену (I) протекало уже при комнатной температуре на 88% за 3.5 ч при соотношении кислота—диен, 3 : 1 в молях. Выход смеси трифторацетатов составил при этом 30%. При проведении реакции в растворе гексана выход ниже. В растворе нитрометана при комнатной температуре присоединения CF_3COOH не происходило, но при кипячении смеси диен полностью вступил в реакцию за 0.5 ч.

Из табл. 1 видно, что при взаимодействии диена (I) с CF_3COOH образуется смесь эфиров цис-бицикло[4.3.0]ноненолов (II—V) и брексан-5-ола (VI) в соизмеримых соотношениях. Выход эфира (VI) составил 6.6% на взятый в реакцию диен. Образование эфира брендан-2-ола (VII) при этом не наблюдалось.

Присоединение HCOOH к диену (I) проводили при температуре кипения смеси ($\sim 102^\circ\text{C}$) и соотношении кислота—диен, 2 : 1 и 10 : 1 в молях. При проведении реакции с двукратным избытком кислоты степень превращения диена (I) составила 60% за 2 ч и 70% за 5 ч. Так же, как и при реакции с CF_3COOH , при взаимодействии HCOOH с диеном (I) образуется смесь эфиров (II—VI). Однако общий выход смеси моноформатов выше, чем трифторацетатов, и достигает 40% на взятый и 56% на прореагировавший диен. Также выше выход трициклического эфира (VI), который составил 12—13% в разных опытах. Увеличение избытка кислоты по сравнению с двукратным практически не влияет на направление реакции и выход продуктов присоединения. С увеличением времени контакта диена (I) с HCOOH общий выход смеси моноформатов медленно понижается, поскольку неопределенные компоненты (II—V), очевидно, вступают в дальнейшую реакцию с кислотой, однако образования эфира (VII) не наблюдается даже при длительном нагревании реакционной смеси (до 27 ч).

Присоединение CH_3COOH к диену (I) проводили в присутствии катализаторов BF_3 или H_2SO_4 при нагревании в растворе гексана (80°C), гептана (100°C), октана (112°C) и при соотношениях кислота—диен от 0.5 : 1 до 10 : 1 (в молях). При недостатке кислоты (0.5 : 1) селективность присоединения изменяется очень незначительно в отличие от реакции этого же диена с N-бромсукцинимидом в водном диметилсульфоксиде, протекающей исключительно по циклогексеновой двойной связи [4]. Поэтому все остальные опыты проводили с избытком кислоты.

Степень превращения диена (I) и выходы продуктов присоединения зависят от количества введенного катализатора, температуры опыта и

Т а б л и ц а 1

Состав и выход продуктов присоединения органических кислот к цис-бицикло[4.3.0]нона-3, 7-диену ^а

№ опыта	Кислота	Соотношение диен—кислота, в молях	Катализатор	Растворитель	Время реакции, ч	Выход сложных эфиров, %	Конверсия диена %	Состав кетонов, полученных из эфиров, %						
								броксан-5-он (XII)	брендан-2-он (XIII)	цис-бицикло[4.3.0]нон-				
										7-ен-3-он (VIII)	8-ен-3-он (IX)	3-ен-7-он (X)	3-ен-8-он (XI)	8-ен-2-он (XX)
1	CF ₃ COOH	1 : 3.3	—	—	3.5	30	76	22	—	20	17	15	13	—
2	CF ₃ COOH	1 : 4	—	Гексан	5	15	47	28	—	24	20	16	12	—
3	HCOOH	1 : 2	—	—	2	39	60	17	—	28	24	16	15	—
4	HCOOH	1 : 2	—	—	5	40	70							
5	HCOOH	1 : 10	—	—	5	45	77	17	—	28	24	16	15	—
6	HCOOH	1 : 10	—	—	27	41	90	28	—	40		12	18	—
7	CH ₃ COOH	1 : 0.5	BF ₃ , 5%	Гептан	1	20	20	37	—	21	19	18		5
8	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 2.5%	Гексан	1	11	9	20		22	22	35		1
9	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 5%	Гексан	1	27	51	36	—	9	2	42		11
10	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 7%	Гексан	1	36	67	41	2	11	13	24		9
11	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 2.5%	Гептан	1	15	30	14	—	28	29	26		3
12	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 5%	Гептан	1	27	72	17	—	30	26	24		3
13	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 7%	Гептан	1	34	90	23	8	23	24	21		24
14	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 2.5%	Октан	1	21	48	14	—	21	29	33		3
15	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 5%	Октан	1	28	96	34	10	10	10	25		11
16	CH ₃ COOH	1 : 2	BF ₃ , 2.5%	Гептан	2	17	29	14	—	29	24	30		3
17	CH ₃ COOH	1 : 10	BF ₃ , 3%	Октан	10	11	98	12	84	1	1	2		—
18	CH ₃ COOH	1 : 2	H ₂ SO ₄	Гептан	8	28	61	15	—	29	29	27		—

П р и м е ч а н и е. ^а Опыты с CF₃COOH проводили при комнатной температуре, опыты с HCOOH — при 102 °С, опыты с CH₃COOH — в растворе гексана при 80 °С, в растворе гептана — при 100 °С, в растворе октана — при 112 °С.

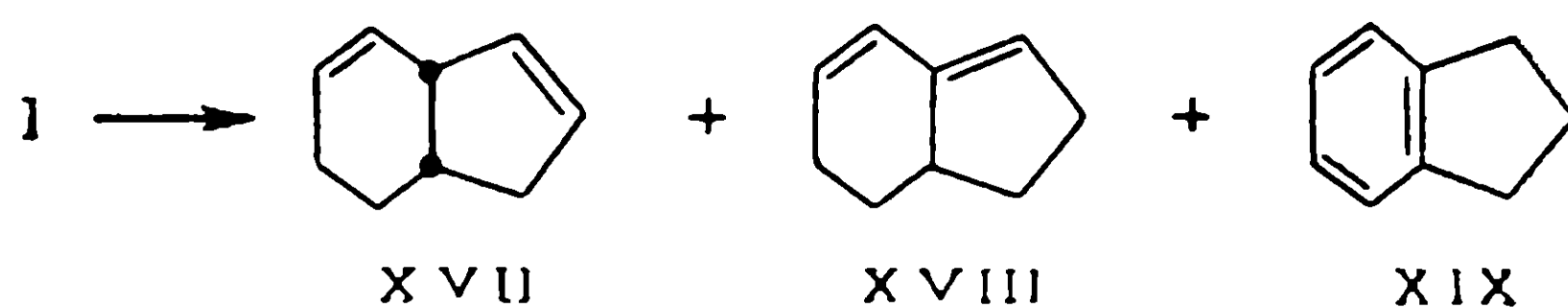
продолжительности нагревания. Так, в присутствии 2.5% BF_3 при 80 °C за 1 ч прореагировало лишь 9% диена, при 100 °C — 30%, а при 112 °C — 48% (табл. 1, оп. № 8, 11 и 14). С увеличением количества BF_3 до 5 и 7% степень превращения диена (I) резко повышается и достигает 96% (оп. № 15). В присутствии BF_3 в качестве катализатора максимальный выход смеси моноацетатов составил 36% на взятый и 56% на прореагировавший диен (оп. № 10). При применении H_2SO_4 в качестве катализатора выходы несколько ниже (оп. № 18).

Состав продуктов присоединения также зависит от условий реакции, однако различия эти существенны только для трициклических, но не для бициклических компонентов. Так, уже при малой конверсии диена (I) (оп. № 8) в продуктах присоединения присутствуют все четыре бициклических эфира (II—V), а также экзо- и эндо-ацетаты брексан-5-ола (VI) в сопоставимых соотношениях. Такой состав продуктов присоединения сохраняется до тех пор, пока степень превращения диена не достигает 60—70%, и лишь затем становится заметным наличие эфира экзо-брендан-2-ола (VII) (оп. № 13 и 15). Содержание последнего повышается с увеличением продолжительности нагревания реакционной смеси, однако при этом одновременно резко понижается общий выход смеси моноацетатов из-за образования диацетатов и полимеризации (оп. № 17). Вместе с тем выход трициклических компонентов, которые не вступают в эти реакции, не изменяется и составляет 10—15% с BF_3 или 8—10% с H_2SO_4 .

Таким образом, при проведении реакции в более мягких условиях из трициклических компонентов образуется исключительно ацетат (VI), тогда как в более жестких — смеси ацетатов (VI) и (VII), причем содержание последнего доходило до 84% (оп. № 17).

Специально поставленный опыт показал, что индивидуальные ацетаты (VI) при нагревании с CH_3COOH в присутствии катализатора превращаются в ацетат (VII) на 90%. Следовательно, ацетаты (VI) являются первичными продуктами присоединения CH_3COOH к диену (I) и в условиях реакции изомеризуются в термодинамически более устойчивый ацетат (VII). Эта изомеризация протекает медленнее, чем присоединение кислоты к диену (I), и поэтому реакцию с CH_3COOH можно проводить целенаправленно либо с образованием экзо- и эндо-ацетатов (VI), либо экзо-ацетата (VII).

Изучение состава углеводородов, не вступивших в реакцию с CF_3COOH , HCOOH или CH_3COOH , показало, что под влиянием кислот происходит изомеризация диена (I) в диены (XVII) и (XVIII), а также образование индана (XIX). Содержание последних повышается с увеличением времени контакта реагентов, температуры опыта и концентрации катализатора. Для примера ниже приведен состав (%) углеводородов, выделенных в нескольких опытах.



№ опыта

8	100	—	—	—
9	89	11	—	—
15	30	32	12	26

Диены (XVII, XVIII) в условиях опыта также могут реагировать с кислотой. В смеси кетонов, полученной из продуктов присоединения HCOOH или CH_3COOH , был идентифицирован цис-бицикло[4.3.0]нон-8-ен-2-он (XX), образовавшийся из диена (XVII). Содержание его колеблется от 0 до 24% и также зависит от времени контакта реагентов, количества катализатора и температуры опыта. Строение кетона (XX) было подтверждено

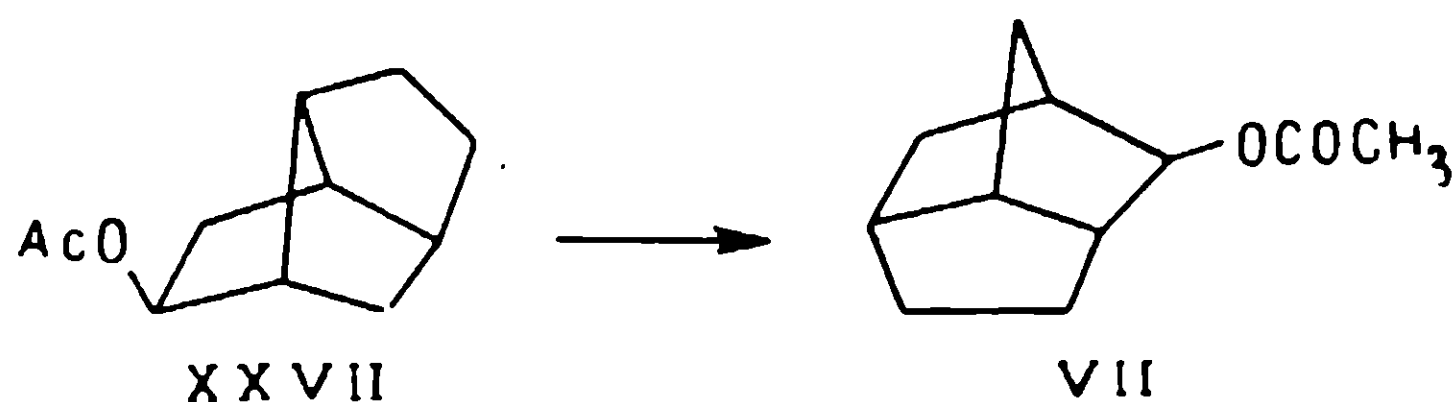
Т а б л и ц а 2

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

Соединение	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹
Ацетат экзо-брендана-2-ола (VII)	40.6	86.5	49.5	29.1	32.3	38.2	46.7	36.4	34.9
Бицикло[4.3.0]нона-2,9-диен (XVIII)	142.9	129.6	124.4	26.7	32.3	43.8	30.5	31.8	123.1
Цис-бицикло[4.3.0]нон-8-ен-2-он (XX)	47.7	216.2	36.9	17.0	33.2	45.6	36.9	130.1	127.5
Экзо-брексан-5-ол (XXIII)	37.1	31.8	40.9	44.1	71.0	55.2	43.6	22.8	32.4
Эндо-брексан-5-ол (XXIII)	36.1	32.3	41.3	42.4	71.5	53.3	48.1	23.5	32.6
Брендан (XXVI)	36.1	41.3	39.4	32.5	32.5	39.4	48.4	40.3	41.3

(схема 1). Образование трициклических эфиров при взаимодействии RCOON с диеном может протекать за счет трансаннулярного взаимодействия карбокатионного центра со второй двойной связью в промежуточно образующихся ионах карбония А—Г.

Рассмотрение возможного механизма реакции сделано с учетом того, что первичным продуктом трициклической структуры является эфир (VI), т. е. промежуточно возникает ион карбония (Д) с зарядом у атома C^5 . Из конденсированной системы бицикло[4.3.0]нона трициклические соединения, содержащие новый пятичленный цикл, могут образоваться путем замыкания связи $\text{C}^3\text{—C}^7$ или $\text{C}^3\text{—C}^8$. Образование связи $\text{C}^3\text{—C}^7$ возможно в катионах А и В; в результате должны получиться брексил-катионы Д и Е с зарядом у C^5 или C^4 соответственно. Согласно литературным данным [7], ацетат брексан-4-ола (XXVII) в присутствии CH_3COOH и H_2SO_4 легко изомеризуется в ацетат (VII) (перегруппировка Вагнера—Меервейна). Поэтому, если бы происходило замыкание связи $\text{C}^3\text{—C}^7$ в катионе В и образование катиона Е, а из него затем катиона Ж, то продукт реакции содержал бы эфиры (XXVII) и (VII). Вместе с тем первый из них не обнаружен вовсе, а второй является вторичным продуктом. Таким

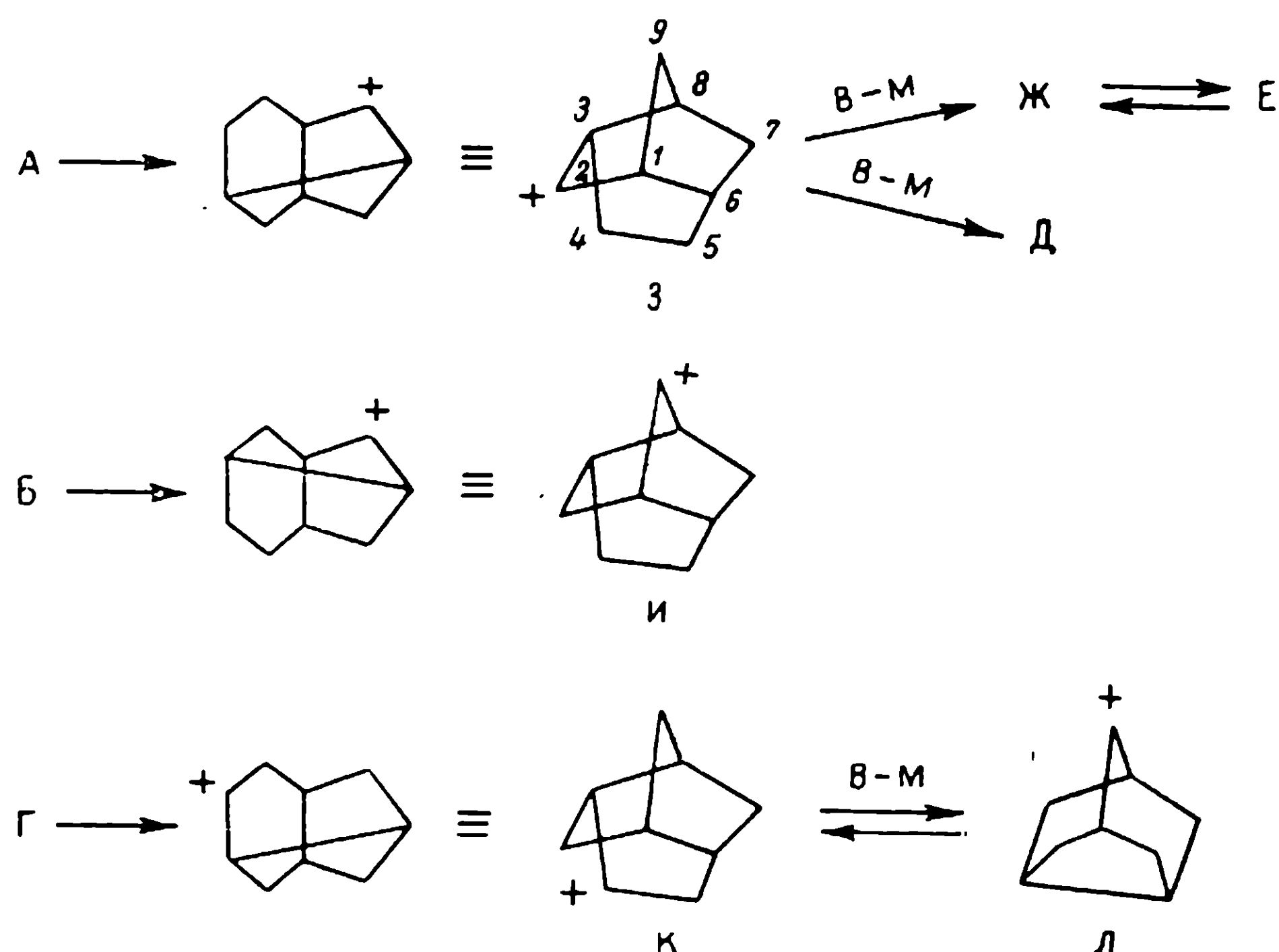


образом, непосредственное образование эфира (VI) возможно только путем замыкания связи $\text{C}^3\text{—C}^7$ в катионе А.

Образование связи $\text{C}^3\text{—C}^8$ может реализоваться в катионах А, Б и Г и во всех случаях должно привести к катионам ряда твист-брендана З, И, К, отличающихся положением заряда у атомов C^2 , C^9 или C^4 соответственно. Поскольку соединения со структурой твист-брендана в продуктах присоединения не обнаружены, замыкание связи $\text{C}^3\text{—C}^8$ либо не протекает, либо образовавшиеся катионы изомеризуются в условиях опыта.

Из четырех трициклических структур состава C_9H_{14} — норадамантана, брендана, брексана и твист-брендана — последняя, согласно расчетным данным [8], наиболее напряженная. Поэтому изомеризация катионов З и К в условиях опыта вполне возможна. Что же касается катиона И с зарядом у C^9 , то его образование и изомеризация маловероятны, так как известно, что соответствующий норборнильный катион с зарядом у атомов C^7 весьма напряжен и не склонен превращаться из-за кинетических препятствий [9].

При изучении сольволиза бромилата твист-брендан-2-ола [5] показано, что продуктами реакции являются производные брексан-4-ола (XXVII), брексан-5-ола (VI) и брендана-2-ола (VII); следовательно, катион З пре-



вращается по двум направлениям в катионы Д и Ж, причем последний в свою очередь находится в равновесии с катионом Е. Превращения производных твист-брендана с заместителем у атома C^1 не описаны, однако можно предположить, что катион К способен претерпевать две перегруппировки Вагнера—Меервейна, и в одном случае должен образоваться 9-норадаман-тильный катион Л, в другом перегруппировка будет вырожденной.

Таким образом, если бы происходило образование связи C^3-C^8 , то получалась бы смесь эфиров (VI, VII, XXVII) или норадамантан-9-ола, что не соответствует действительности. Следовательно, образование связи C^3-C^8 не реализуется, а сложные эфиры (VI) получаются путем образования связи C^3-C^7 в катионе А.

Из литературных данных известно, что норборнильный катион может претерпевать перегруппировку Вагнера—Меервейна, 6,2- и 3,2-гидридные сдвиги, причем последнее превращение самое медленное [10]. В 5-брексил-катионе Д, содержащем фрагмент норборнана, перегруппировка Вагнера—Меервейна и 6,2-гидридный сдвиг затруднены, так как они должны привести к напряженным катионам либо со структурой твист-брендана (3), либо с зарядом в «голове моста» соответственно. Остается один возможный путь изомеризации катиона Д — 4,5-гидридный сдвиг, соответствующий 2,3-сдвигу в норборнane (схема 1). На основании этого можно предположить, что изомеризация ацетата (VI) в ацетат (VII) включает 4,5-гидридный сдвиг, который лимитирует скорость превращения, и последующую быструю перегруппировку Вагнера—Меервейна $Д \rightarrow Е \rightarrow Ж$. Ацетата (XXVII) в продуктах реакции обнаружено не было. Это, вероятно, связано с тем, что ион Е в условиях реакции нацело изомеризуется в ион Ж, который, по расчетным данным, на 2.3 ккал/моль более устойчив [11].

Образование эфира (VII) протекает только в присутствии CH_3COOH с добавкой BF_3 или H_2SO_4 и не наблюдается в случае $HCOOH$ или CF_3COOH . Очевидно, лимитирующая стадия — 4,5-гидридный сдвиг — не реализуется в органических кислотах, и для его протекания необходима минеральная или кислота Льюиса, обладающие большей изомеризирующей способностью.

Из предложенной схемы реакции следует, что экзо- и эндо-эфиры (VI) образуются из катиона А, который в свою очередь возникает из диена (I) при протонировании циклогексеновой двойной связи. С учетом этого присоединение кислот к диену (I) протекает в 2--2.5 раза быстрее по циклогексеновой, чем по цикlopентеновой двойной связи. Вместе с тем в моноциклических углеводородах, наоборот, более активна двойная связь в цикlopентене, чем в циклогексене (в реакции с CF_3COOH при 35 °C $k_{отн.}$ скорости присоединения составляют соответственно 1 и 1.2 [12]). Это, а также

протекание трансаннулярной циклизации свидетельствуют о взаимном влиянии кратных связей в диене (I).

Судя по соотношению продуктов присоединения RCOOH к диену (I), атомы C⁷ и C⁸ протонируются в примерно равной степени, тогда как циклогексеновая двойная связь преимущественно по атому C¹. Возможно, что образующийся при этом катион А энергетически несколько выгоднее, чем другие катионы, за счет участия циклопентеновой двойной связи в его стабилизации.

Благодаря доступности диена (I) и простоте проведения реакции с органическими кислотами она может служить удобным одностадийным методом получения эфиров брексан-5-ола (VI) и брендан-2-ола (VII) и открывает новые возможности для синтеза и изучения свойств этих труднодоступных соединений, получавшихся до настоящего времени в результате многостадийного синтеза [13]. Образование эфира брексан-5-ола (VI) является первым примером трансаннулярной циклизации при электрофильном присоединении к диеновому углеводороду со структурой бицикло[4.3.0]нона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹³C измерены относительно внутреннего стандарта на приборе WH-90 при частоте 22.6 МГц с накоплением и Фурье-преобразованием сигнала с использованием мини-ЭВМ BNC-12. Снимали спектры смесей изомеров, обогащенных одним из них. Величины химических сдвигов исследованных соединений, приведенные в табл. 2, дополняют ранее опубликованные данные, приведенные для соединений (I, VI, XII, XIII, XVII, XXV) [1], (VIII—XI, XIV, XVI) [3].

ГЖХ анализ исследованных соединений проводили на хроматографах Цвет-1, ЛХМ-8-МД и Хром-5 с пламенно-ионизационным детектором на колонках 50000×0.25 мм с ПЭГ-6000 и Arizon L. Относительные времена удерживания би- и трициклических кетонов приведены в табл. 3 и частично опубликованы ранее [1].

Т а б л и ц а 3

Относительные времена удерживания исследованных кетонов (50000×0.25 мм, ПЭГ-6000, 130 °C)

Соединение	Относительное время удерживания
Индан (XIX)	1.0
Брендан-2-он (XIII)	3.7
Брексан-5-он (XII)	3.95
Цис-бицикло[4.3.0]нон-8-ен-2-он (XX)	4.17
Цис-бицикло[4.3.0]нон-7-ен-3-он (VIII)	4.4
Цис-бицикло[4.3.0]нон-8-ен-3-он (IX)	4.7
Цис-бицикло[4.3.0]нон-3-ен-8-он (X)	5.0
Цис-бицикло[4.3.0]нон-3-ен-7-он (XI)	5.0

Цис-бицикло [4.3.0]нона-3,7-диен (I) выделен ректификацией на колонке из технического продукта, т. кип. 78 °C (50 мм рт. ст.), *n*_D²⁰ 1.4976.

П р и с о е д и н е н и е CF₃COOH проводили при интенсивном перемешивании в атмосфере азота при комнатной температуре. Продукт реакции из 15.0 г диена (I) и 30 мл кислоты через 3.5 ч вылили в воду и экстрагировали эфиром. Экстракт промыли несколько раз водой, раствором соды и сушили MgSO₄. Отогнали эфир, затем — непрореагировавшие углеводороды (фракция 1) и образовавшиеся трифторацетаты (фракция 2). Фракция 1 (3.6 г), т. кип. 70—75 °C (15 мм рт. ст.) содержала 63% диена (I), 32% диена (XVIII) и 5% индана. Фракция 2 (8.7 г), т. кип. 96—100 °C (15 мм рт. ст.), *n*_D²⁰ 1.4215, выход 30% на взятый и 35% на прореагировавший диен.

Для определения состава фракции 2 0.1 г смеси эфиров гидролизovali кипячением с 0.5 г КОН и 2.5 мл спирта в течение 4 ч. Реакционную смесь разбавили эфиром, промыли несколько раз насыщенным раствором K_2CO_3 для удаления спирта и затем без выделения окислили $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ по методу Брауна [11]. Методом ГЖХ следили за полнотой окисления. Состав полученной таким образом смеси кетонов приведен в табл. 1, оп. № 1.

П р и с о е д и н е н и е $HCOOH$ (99.5%) проводили при температуре кипения реакционной смеси. 50 г диена (I) и 192 г $HCOOH$ нагревали 10 ч при $102^\circ C$. После отгонки избытка $HCOOH$ и вышеописанной обработки перегонкой выделили фракцию 1 (11.3 г), т. кип. $98-114^\circ C$ (70 мм рт. ст.), содержащую 86% диена (I), 12% диена (XVIII) и 2% индана, и фракцию 2 (31.2 г), т. кип. $92-110^\circ C$ (5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4839. Состав соответствующих кетонов приведен в табл. 1, оп. № 5.

При разгонке на колонке в 60 т. т. из смеси формиатов были выделены фракции 3—6, содержащие 60% эфира (VI), 20% эфира (II) и 20% эфира (III), т. кип. $88.5^\circ C$ (8 мм рт. ст.); фракция 9, содержащая 51% эфира (II), т. кип. $88.8^\circ C$ (8 мм рт. ст.); фракции 12—13, содержащие 40% эфира цис-бицикло[4.3.0]нон-8-ен-2-ола, т. кип. $90^\circ C$ (8 мм рт. ст.); и фракции 15—17, содержащие 97% эфиров (IV+V), т. кип. $92-93^\circ C$ (8 мм рт. ст.).

П р и с о е д и н е н и е CH_3COOH . Смесь 30 г диена (I), 30 мл гексана и 30 г ледяной CH_3COOH , содержащей 7% BF_3 , нагревали при $80^\circ C$ 1 ч. После охлаждения реакционную смесь вылили в воду и экстрагировали эфиром. Экстракт промыли несколько раз водой, насыщенным раствором $NaHCO_3$, снова водой и сушили $MgSO_4$. Разгонкой выделили фракцию 1 (10 г), т. кип. $46-53^\circ C$ (15 мм рт. ст.), которая содержала 6% диена (I), 28% диена (XVII), 22% диена (XVIII) и 42% индана, и фракцию 2 (17.1 г), т. кип. $95-115^\circ C$ (10 мм рт. ст.); выход смеси моноацетатов 36% на взятый и 56% на прореагировавший диен(I). Состав соответствующих кетонов приведен в табл. 1, оп. № 10. Аналогично проводили реакцию диена с CH_3COOH , содержащей иную концентрацию BF_3 или 3% H_2SO_4 .

О к и с л е н и е смеси би- и трициклических формиатов надмуравьиной кислотой проводили по методу [15]. К 37 мл $HCOOH$ и 4.3 мл H_2O_2 (33%) при перемешивании добавили 5.2 г смеси формиатов, содержащей 30% эфира (VI), и нагревали затем 2 ч при $65-70^\circ C$. После отрицательной пробы на перекись отогнали избыток $HCOOH$ и воды, а остаток экстрагировали эфиром. Экстракт промыли водой, насыщенным раствором соды, снова водой и сушили $MgSO_4$. Разгонкой выделили 0.9 г экзо- и эндо-формиатов (VI), т. кип. $94-95^\circ C$ (11 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4818. ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 1732 ($C=O$), спектр ПМР (δ , м. д.): 7.8 ($OSOH$). Выход 60% в расчете на содержание трициклических соединений в исходной смеси. Вышекипящая фракция (4.2 г), т. кип. $178-180^\circ C$ (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4904, далее не исследовалась.

О к и с л е н и е смеси би- и трициклических ацетатов $KMnO_4$ проводили по методу [16]. К 42 г смеси ацетатов в 100 мл диоксана при охлаждении и перемешивании добавили 70 г $KMnO_4$ и 1 г КОН в 250 мл воды. Для полноты окисления необходим избыток $KMnO_4$. За ходом реакции следили методом ГЖХ. Затем отфильтровали MnO_2 , экстрагировали эфиром, экстракт промыли водой и сушили. Перегонкой в вакууме выделили 6.2 г экзо- и эндо-ацетатов (VI) в соотношении 62 : 38, выход 55%, т. кип. $106-108^\circ C$ (3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4825. ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 2970, 2885, 1740, 1730, 1380, 1265, 1035. Продукт содержал 5% примеси ацетата (VII).

Аналогичным образом из 10 г смеси ацетатов, содержащей в основном изомер (VII), после окисления $KMnO_4$ выделили 8.3 г ацетата (VII), содержащего 10% примеси ацетата (VI) и 5% индана, т. кип. $118-120^\circ C$ (17 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4819. ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 2965, 1745, 1735, 1382, 1370, 1250, 1030.

Б ром и р о в а н и е с м е с и б и - и т р и ц и к л и ч е с к и х ф о р м и а т о в проводили при -30°C , а а ц е т а т о в при 0°C . К 10 г смеси ацетатов в 30 мл CCl_4 при перемешивании добавили 3.0 мл брома (избыток, до появления слабо-желтого окрашивания). Смесь при перемешивании довели до комнатной температуры, избыток брома отмыли раствором Na_2SO_3 , сушили и разгонкой выделили 1.3 г смеси экзо- и эндо-ацетатов (VI) с примесью ацетата (VII), т. кип. $99.5-101.5^{\circ}\text{C}$ (8 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4825, и 12.6 г смеси ацетатов дибромбицикло[4.3.0]нонанола, т. кип. $148-150^{\circ}\text{C}$ (0.5 мм рт. ст.).

Д е г а л о г е н и р о в а н и е а ц е т а т о в д и б р о м б и ц и к л о [4.3.0] н о н а н о л о в проводили по методу [17]. Перемешивали 20 г цинковой пыли и 40 мл 1%-ного раствора CuSO_4 в воде в течение 30 мин. Полученную цинк-медную пару тщательно промыли водой и абсолютным спиртом. Добавили 20 мл спирта, а затем при перемешивании — раствор дибромидов в спирте. При этом смесь разогревалась до 50°C . Смесь кипятили 30 мин, охладили, экстрагировали эфиром. Экстракт промыли водой несколько раз, сушили и разгонкой выделили 3.9 г (62%) смеси ацетатов (II—V), т. кип. $104-109^{\circ}\text{C}$ (9 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4824. Смесь кетонов, полученная из этих ацетатов, содержала 4.6% (VIII), 29% (IX) и 25% (X+XI), т. кип. $96-97^{\circ}\text{C}$ (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4996. ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 1724 и 1750 ($\text{C}=\text{O}$).

О т д е л е н и е н е н а с ы щ е н н ы х б и ц и к л и ч е с к и х с п и р т о в от трицикланолов путем образования комплекса с AgNO_3 . Смесь спиртов (2.8 г), полученную гидролизом формиатов, прибавили к раствору 4.4 г азотнокислого серебра в 30 мл воды и перемешивали 1 ч, затем экстрагировали эфиром, сушили MgSO_4 . После отгонки эфира остаток (0.8 г) содержал 80% брексанола и 20% непредельных спиртов (XXI, XXII). После вторичной обработки этой смеси 1 г азотнокислого серебра в 10 мл воды выделили индивидуальные экзо- и эндо-брексан-5-олы (1.5 : 1), 0.5 г, т. кип. $108-109^{\circ}\text{C}$ (11 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4988. ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 3380 (ОН). Из водного раствора после добавления 15 мл NH_4OH , экстракции эфиром и окисления выделили 1.5 г смеси кетонов следующего состава: 36% (VIII), 30% (IX) и 34% (X+XI).

Э к з о - и э н д о - б р е к с а н - 5 - о л ы (XXII) получены гидролизом ацетатов (VI) спиртовым раствором KOH , выход 90%, т. кип. $110-112^{\circ}\text{C}$ (13 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4977. Эпимеры хорошо разделяются при анализе методом ГЖХ на ПЭГ-6000, первым элюируется эндо-изомер.

Б р е к с а н - 5 - о н (XII) получен окислением 15 г изомерных спиртов (XXII) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ по методу Брауна [14]. Получено 12 г кетона, содержащего 5% примеси брендан-2-она (XIII) и 10% индана. После перегонки на колонке выделен кетон (XII), содержащий 2% примеси изомера (XIII), т. кип. 89°C (8 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4945. ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 1747 ($\text{C}=\text{O}$). Семикарбазон: т. пл. $167-168^{\circ}\text{C}$ (из CH_3OH). ИК спектр (вазелиновое масло, cm^{-1}): 1610 ($\text{C}=\text{N}$), 1698 ($\text{C}=\text{O}$). 2,4-Динитрофенилгидразон: т. пл. $224-225^{\circ}\text{C}$ (из CH_3OH). ИК спектр (вазелиновое масло, cm^{-1}): 3315 (NH), 3310 ($\text{HC}_{\text{ар}}$). Найдено %: C 54.95, 55.00, H 5.33, 5.35, N 16.71, 16.88. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: C 54.48; H 5.42; N 16.77.

Э н д о - б р е к с а н - 5 - о л (XXIII) с примесью 5% экзо-изомера получен при восстановлении 0.3 г кетона (XII) 0.1 г NaBH_4 , выход 0.2 г, n_D^{20} 1.5015. ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 3380 (ОН). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 4.2 (ОН).

Э к з о - б р е н д а н - 2 - о л (XXIV) получен гидролизом 8 г ацетата (VII) 5 г KOH в 25 мл спирта. После перегонки получено 5.1 г спирта (XXIV), содержащего 10% примеси спирта (XXIII), т. кип. $98-99^{\circ}\text{C}$ (10 мм рт. ст.), твердый при комнатной температуре. ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 3615 (ОН). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 3.27 (ОН).

Б р е н д а н - 2 - о н (XIII) получен окислением 5 г спирта, выход 80%, чистота 90%, т. кип. 82°C (6 мм рт. ст.), т. пл. 62°C . ИК спектр (CCl_4 , cm^{-1}): 1749 ($\text{C}=\text{O}$). Семикарбазон: т. пл. $160-161^{\circ}\text{C}$ (из CH_3OH).

ИК спектр (вазелиновое масло, см^{-1}): 1610 ($\text{C}=\text{N}$). 1700 ($\text{C}=\text{O}$). 2,4-Динитрофенилгидразон: т. пл. 179—180 °C (из CH_3OH). ИК спектр (вазелиновое масло, см^{-1}): 3310 (NH), 3110 ($\text{HC}_{\text{ар}}$). Найдено %: С 56.45; Н 5.08; N 17.57. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено %: С 56.96; Н 5.10; N 17.71.

Э н д о - б р е н д а н - 2 - о л (XXIV) с примесью 4% экзо-изомера получен восстановлением 0.5 г кетона 0.1 г NaBH_4 в 10 мл CH_3OH . Спирт (XXIV) твердый при комнатной температуре. ИК спектр (CCl_4 , см^{-1}): 3625 (OH). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 3.38 м. д. (OH).

Б р е к с а н (XXV) получен восстановлением 1.2 г брексан-5-она (XII) по методу Кижнера—Хуан-Минлона. Выделили 0.8 г углеводорода с т. кип. 91 °C (142 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4835. ИК спектр (CCl_4 , см^{-1}): 1465, 1310, 1125, 1062. Литературные данные [7]: т. кип. 140—150 °C (760 мм. рт. ст.), n_D^{25} 1.4845.

Б р е н д а н (XXVI) получен восстановлением 1.0 г кетона (XIII). Выход 70%. Углеводород твердый при комнатной температуре. По данным ГЖХ, он содержал 7% примеси брексана (XXV) и 4% индана. ИК спектр (CCl_4 , см^{-1}): 1460, 1320, 1150. Литературные данные [7]: т. пл. 93—98 °C.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бобылева А. А., Беликова Н. А., Баранова С. В., Арбузов В. А., Пехк Т. И., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1981, т. 17, с. 1333; Беликова Н. А., Арбузов В. А., Пехк Т. И., Бобылева А. А., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1981, т. 17, с. 2457.
- [2] Peterson P. E., Allen G. — J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 3608; Peterson P. E., Casey C., Tao E. V. P., Agtarap A., Tomson G. — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 5163.
- [3] Арбузов В. А., Пехк Т. И., Беликова Н. А., Бобылева А. А., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 310.
- [4] Stevens R. V., Hrib N. — Tetrahedron Lett., 1981, vol. 22, p. 4791.
- [5] Nickon A., Weglein R. C. — J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1271.
- [6] Brown H. C., Muzzio J. — J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 2811.
- [7] Nickon A., Kwasnik H. R., Mathew C. T., Swartz T. D., Williams R. O., DiGiorgio J. B. — J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 3904.
- [8] Engler E. M., Andose J. D., Schleyer P. R. — J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 8005.
- [9] Беликова Н. А., Газуко И. В., Раннева Ю. И., Бычихина Л. В., Козина М. П., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1673.
- [10] Saunders M., Schleyer P. R., Olah G. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 5680.
- [11] Bly R. S., Bly R. K., Hamilton J. B., Hsu J. H., Lillis P. — J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 216.
- [12] Peterson P., Allen G. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, p. 1505.
- [13] Nickon A., Weglein R. C., Mathew C. T. — Canad. J. Chem., 1981, vol. 59, p. 302.
- [14] Brown H. C., Gang C. P., Liu K. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 387.
- [15] Органические реакции. М.: ИЛ, 1956, т. 7, с. 497.
- [16] Walborsky H. M., Loncrini O. F. — J. Am. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 5396.
- [17] Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie, 1972, Bd 5/16, S. 741.

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

Поступило 27 VI 1983