

- [9] Cope A. C., Moon S., Peterson P. E. — J. Am. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 1935.
[10] Schmid G. H., Brown A. — Tetrahedron Lett., 1968, p. 4695.
[11] Wittig G., Wingler F. — Chem. Ber., 1964, Bd 97, S. 2146.
[12] Ketley A. D., Berlin A. J., Gorman E., Fisher L. P. — J. Org. Chem., 1966, vol. 31, p. 305.
[13] Barborak J. C., Dasher L. W., McPhall A. T., Nichols J. B., Onan K. D. — Inorg. Chem., 1978, vol. 17, p. 2936.
[14] Doering W. E., Roth W. R. — Tetrahedron, 1963, vol. 19, p. 715.
[15] Thies R. W., Pak-K. Hong, Buswell R., Boop J. L. — J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 585.

Поступило 8 VI 1983

УДК 547.51+547.599.2

Журнал органической химии
том XX, вып. 5 (1984)

ПРИСОЕДИНЕНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К 5-МЕТИЛЕН- И 5-МЕТИЛ-6-МЕТИЛЕНБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ЕНАМ

А. А. Бобылева, Н. Ф. Дубицкая, Т. И. Пехк,
Н. А. Беликова

Взаимодействие уксусной кислоты с 5-метилен- и 5-метил-6-метиленбицикло[2.2.1]-гепт-2-еном происходит путем протонирования семициклической двойной связи с промежуточным образованием гомоаллильного иона. При проведении реакции в кинетически контролируемых условиях обнаружены третичные ацетаты эндо-5-метил- и эндо, эндо-5,6-диметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-экзо-5-ола; конечными продуктами являются только сложные эфиры 1-метил- и 1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан-3-ола. Определена скорость взаимодействия 5-метил-6-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ена с CH₃COOH. Реакции предлагаются как способы получения сложных эфиров, а также спиртов, кетонов и углеводородов со структурой трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептана.

Ранее нами [1] было показано, что при взаимодействии 5-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (I) с HCOOH с выходом 87% образуются сложные эфиры со структурой трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептана. В настоящей работе изучены некоторые аспекты механизма реакции диена (I) и 5-метил-6-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (II) с уксусной кислотой.

Из данных фотоэлектронной спектроскопии [2] известно, что в диене (I) существует гомосопряженное взаимодействие между семициклической и внутрициклической двойными связями и оно сравнимо с таковым в бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диене. В реакциях электрофильного присоединения гомосопряжение двойных связей диена (I) проявляется различным образом. Если для присоединения электрофильного реагента характерно мостиковое (ониевого типа) переходное состояние, то реакция протекает по внутрициклической двойной связи. Участие семициклической двойной связи в стабилизации переходного состояния зависит от степени развития положительного заряда на углеродных атомах диена (I) и проявляется либо в образовании трициклических соединений (при присоединении ArSCl [3, 4], IN₃ [5], INCO [6]), либо в преимущественном образовании одного из бициклических продуктов (при реакции с Hg(OAc)₂ [7], NOCl [8]). Для присоединения протонных кислот переходные состояния ониевого типа не характерны, протонирование олефинов приводит к возникновению положительного заряда исключительно на углеродных атомах. Тем не менее в реакции диена (I) с HCl (ссылка [20] в работе [3]) трициклический хлорид не является основным продуктом, реакция протекает главным образом как 1,2-присоединение по семициклической двойной связи.

Диен (II) получен термической изомеризацией 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-ена по способу [9]. Литературные данные по электрофильному присоединению к нему отсутствуют.

Присоединение CH₃COOH в присутствии катализаторов BF₃ и H₂SO₄ к диенам (I) и (II) проводили при 20 °С. Полученные результаты приведены

в табл. 1 и 2. Строение полученных соединений подтверждено спектрами ЯМР¹³ С, величины химических сдвигов ядер ¹³С приведены в табл. 3 и частично в работе [1].

Т а б л и ц а 1
Состав продуктов присоединения CH₃COOH и HCOOH
к 5-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ену (I) (20 °С)

Кислота	Катали- затор	Время реакции, мин	Эфиры эндо-5- метилбицикло[2.2.1]- гепт-2-ен-экзо-5-ола (III)	Эфиры 1-метилтри- цикло[2.2.1.0 ² , ⁶]- гептан-3-ола (IV)		Степень пре- вращения углеводорода, %
				цис- пизомер	транс- изомер	
CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	5	46	15	39	6
CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	15	25	10	65	46
CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	60	8	10	82	98
CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	150	3	10	87	100
CH ₃ COOH	BF ₃	5	—	11	89	33
CH ₃ COOH	BF ₃	30	—	10	90	89
CH ₃ COOH	BF ₃	120 ^a	—	10	90	99
HCOOH	—	5	—	11	89	31
HCOOH	—	120 ^a	—	8	92	100
CH ₃ COOD	D ₂ SO ₄	60	27	11	62	52
CH ₃ COOD	D ₂ SO ₄	360	—	9	91	100

П р и м е ч а н и е. ^a выход сложных эфиров (IV) 81—87%.

Т а б л и ц а 2
Состав продуктов присоединения CH₃COOH
к 5-метил-6-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ену (II) (20 °С)

Катали- затор	Время реакции, мин	Ацетаты 5,6-диметил- бицикло[2.2.1]гепт-2-ен- экзо-5-ола (VI)		Ацетаты транс-1,7-диме- тилтрицикло[2.2.1.0 ² , ⁶]- гептан-3-ола (V)		Степень превращения углеводо- рода, %
		5-эндо, 6-эндо- изомер	предполагае- мый 5-эндо, 6-экзо-изомер	3,7-син- изомер	3,7-анти- изомер	
H ₂ SO ₄	6	25	10	53	12	4
H ₂ SO ₄	15	19	9	57	15	55
H ₂ SO ₄	30	13	8	58	21	67
H ₂ SO ₄	60 ^a	6	1	68	25	74
H ₂ SO ₄	180	3	—	66	31	88
H ₂ SO ₄	300 ^a	—	—	66	34	99
BF ₃	15	13	—	49	38	94
BF ₃	60	7	—	50	43	99
BF ₃	240	2	—	56	42	100

П р и м е ч а н и е. ^a Выход ацетатов 77—82%.

Оказалось, что при взаимодействии диена (I) с CH₃COOH в присутствии H₂SO₄ при небольшой степени превращения углеводорода в смеси сложных эфиров содержится до 50% (от смеси ацетатов) третичного ацетата эндо-5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-5-ола (III).^{*} По мере протекания реакции содержание последнего уменьшается и к моменту полного превращения углеводорода достигает 0—3%. При присоединении к диену (I) HCOOH или CH₃COOH с применением в качестве катализатора BF₃ промежуточного образования третичного формиата или ацетата не наблюдается.

Реакция диена (I) с CH₃COOD в присутствии D₂SO₄ протекает медленнее, чем с CH₃COOH (H₂SO₄); для полного превращения углеводорода требуется 6 ч. Методом хромато-масс-спектрометрии показано, что непро-

^{*} Идентификация ацетата (III) проведена методом ГЖХ сравнением времен удерживания смеси ацетатов (III) и (IV) и заведомого образца ацетата (III) [7].

Т а б л и ц а 3
Химические сдвиги ядер ^{13}C полученных соединений (м. д. в сторону слабого поля от ТМС)

Соединение	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	Заместители ^a
5-Метиленбицикло[2.2.1]-гепт-2-ен (I)	42.3	136.0	134.3	51.2	150.1	33.7	50.2	103.5
Ацетат цис-1-метилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-ола (цис-IV)	19.6	20.6	80.9	35.8	31.5	20.2	35.9	15.1, 169.4, 20.7
Ацетат транс-1-метилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-ола (транс-IV)	21.3	21.1	79.4	35.9	31.4	18.8	36.3	15.8, 169.4, 20.7
Экзо-5-метил-6-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ен (экзо-II)	51.5	135.0	137.7	48.4	38.8	155.7	46.3	18.9; 102.6
Эндо-5-метил-6-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ен (эндо-II)	51.9	134.9	133.5	47.5	39.5	156.2	50.1	20.3; 103.2
Ацетат эндо, эндо-5,6-диметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-экзо-5-ола (эндо, эндо-VI)	47.8	137.9	133.4	54.3	89.7	45.4	47.0	19.2; 171.0, 22.1; 15.9
Ацетат 3,7-син, транс-1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-ола (син, транс-V)	26.1	21.0	78.3	40.8	31.3	21.0	42.6	13.4; 170.4, 21.0; 12.7
Ацетат 3,7-анти, транс-1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-ола (анти, транс-V)	26.1	23.5	79.1	41.0	27.6	18.6	39.9	13.0; 170.3, 21.0; 12.0
3,7-Син, транс-1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-ол (син, транс-XI)	26.1	23.4	74.5	42.9	30.6	20.8	42.7	13.7; 12.6
3,7-Анти, транс-1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-ол (анти, транс-XI)	26.2	25.7	76.2	43.3	26.8	18.2	39.9	13.2; 12.2
7-Син-1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-он (син-XII)	33.4	23.4	212.0	47.0	31.5	27.9	42.7	13.6; 12.8
7-Анти-1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-он (анти-XII)	31.5	28.3	210.7	46.0	29.0	27.0	41.6	12.8; 12.0
1,7-Диметилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]гептан (XIII) ^б	22.3	17.1	30.3	37.3	33.9	19.8	43.0	13.2; 12.6

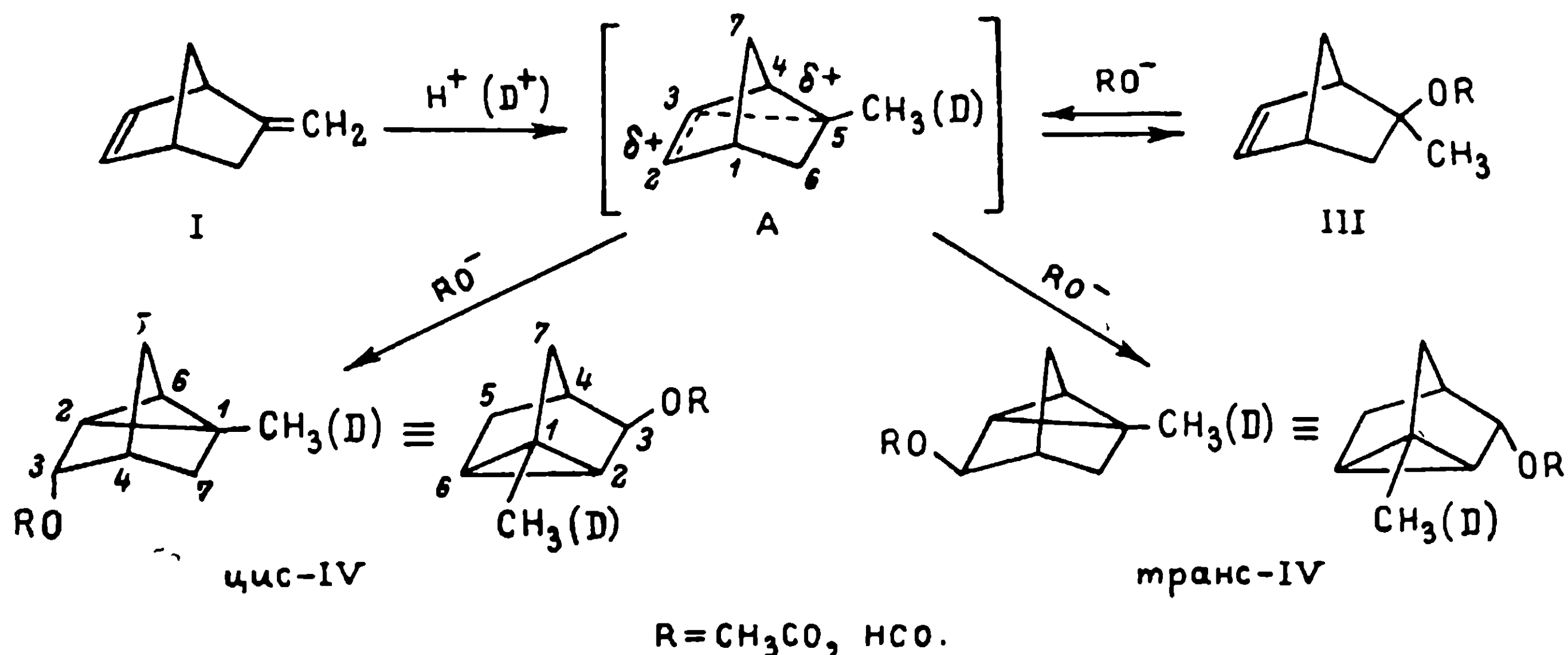
П р и м е ч а н и е. ^a Очередность химических сдвигов заместителей определяется порядковым номером места присоединения; в случае нескольких углеродных атомов в заместителе — по удалению от основного скелета. ^б C^2 и C^3 — в син-положении относительно CH_3 группы у C^7 .

реагировавший с CH_3COOD углеводород дейтерия в молекуле не содержит. Эти данные свидетельствуют о том, что как и для большинства реакций кислот с олефинами, протонирование двойной связи в диене (I) необратимо и лимитирует общую скорость реакции.

Анализ ($\text{ЯМР}^{13}\text{C}$) полученных дейтероацетатов показал, что дейтерон (протон) присоединяется исключительно в концевое положение семициклической двойной связи в соответствии с правилом Марковникова [для групп DN_2C в цис- и транс-изомерах (D-IV) $J_{\text{CD}} 19.2$ Гц].

При протонировании диена (I) образуется гомоаллильный ион (A), стабилизация которого путем присоединения аниона к атому C^2 приводит к цис- и транс-изомерам эфира (IV). При этом преимущественное образование транс-изомера (IV) связано, очевидно, со стерическими препятствиями для подхода аниона со стороны атома эндо- H^6 в ионе A.

Ранее было показано [¹⁰], что единственным направлением реакции 2-метиленбицикло[2.2.1]гептана с CH_3COOH является перегруппировка Вагнера—Меервейна, протекающая через третичный карбониевый ион (образующийся при возможном участии $\text{C}^1\text{—C}^6$ σ -связи). В смеси ацетатов,



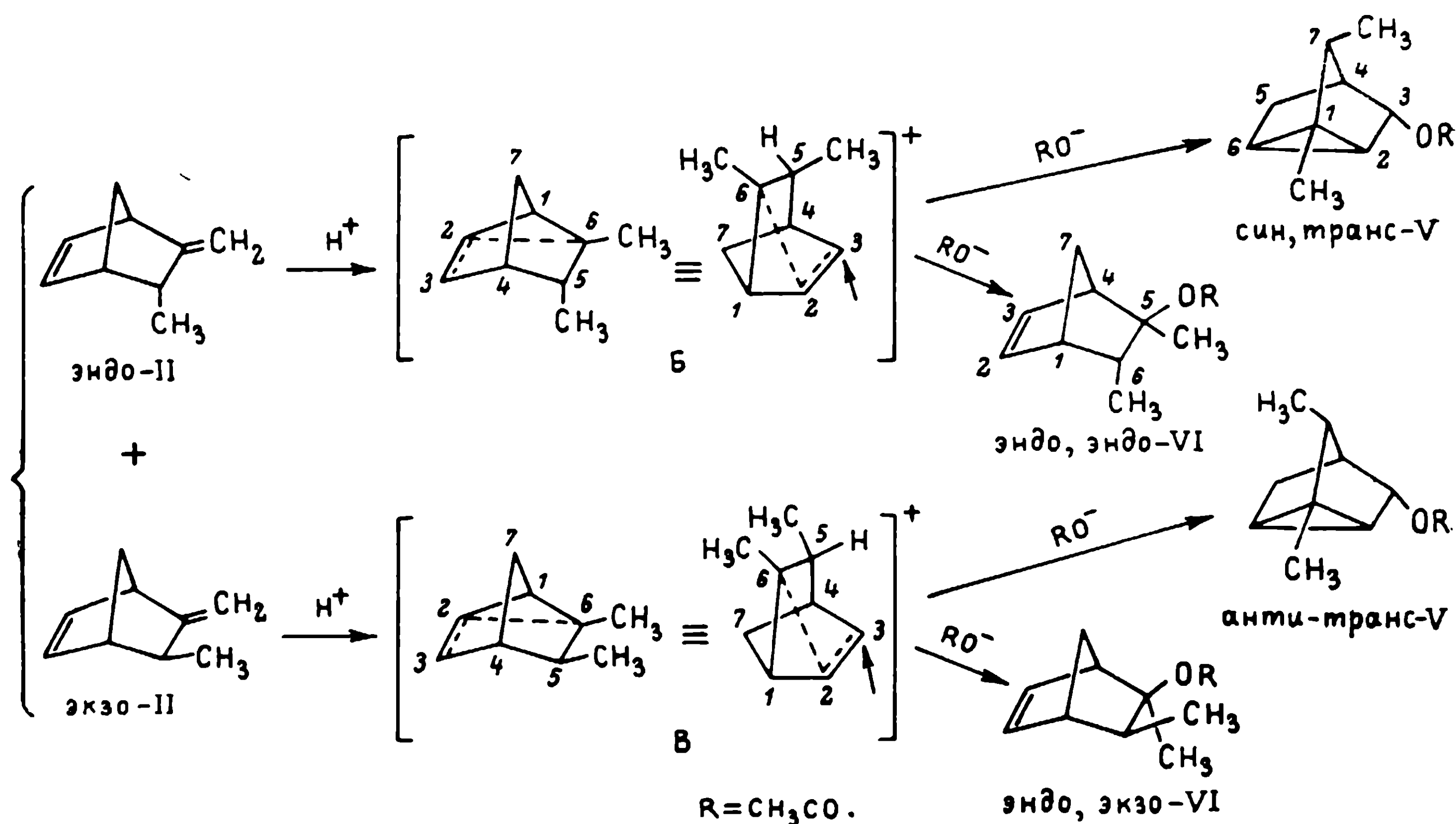
образующейся из диена (I) и CH_3COOH , продукт перегруппировки Вагнера—Меервейна отсутствует. Это свидетельствует о том, что ни третичный ион, ни симметричный неклассический ион, по-видимому, не являются интермедиатом реакции. Ацетат (III) образуется, очевидно, путем присоединения нуклеофила к атому C^5 гомааллильного иона (A) в тесной ионной паре. Поскольку ацетат (II) является кинетически контролируемым продуктом, обнаружить его образование удастся лишь при использовании относительно мягкого катализатора — H_2SO_4 ; при применении в качестве реагентов CH_3COOH с BF_3 или HCOOH третичный ацетат или формиат в смеси продуктов не фиксируется. Следует отметить, что образование третичных ацетатов или формиатов не отмечалось до сих пор ни в одной работе, посвященной изучению присоединения соответствующих кислот к углеводородам со структурой бицикло[2.2.1]гептана, содержащим в молекуле семициклическую или алкилзамещенную внутрициклическую двойную связь.

Соотношение цис- и транс-изомеров эфира (IV) равное 1 : 9, достигается в случае CH_3COOH (BF_3) и HCOOH уже за 5 мин контакта при степени превращения углеводорода $\sim 30\%$, в то время как с CH_3COOH (H_2SO_4) для достижения такого соотношения требуется более 30 мин. Это также свидетельствует о большей активности двух первых реагентов по сравнению с последним.

При взаимодействии 5-метил-6-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (II) (смесь экзо- и эндо-изомеров в соотношении 2 : 1) с уксусной кислотой основными продуктами реакции являются ацетаты 3,7-син-, транс- и 3,7-анти, транс-1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан-3-ола (V), выход которых составляет 82% (табл. 2). Состав продуктов присоединения зависит от времени контакта реагентов. Так, при реакции с CH_3COOH (H_2SO_4) и невысокой степени превращения диена (II) наблюдается образование четырех соединений: син- и анти-изомеров (V), ацетата эндо, эндо-5-6-диметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-экзо-5-ола (VI) и одного неидентифицированного соединения. Содержание третичного ацетата (VI) в смеси уменьшается с увеличением времени реакции и параллельно снижается содержание неидентифицированного компонента. Следует отметить, что соотношение последнего с третичным ацетатом эндо, эндо-(VI) на ранних стадиях реакции остается приблизительно постоянным (1 : 2), т. е. соответствует соотношению экзо- и эндо-изомеров в исходном диене (II). Эти факты позволяют предположить, что неидентифицированный компонент представляет собой также третичный ацетат, возможно, эндо, экзо-5,6-диметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-экзо-5-ола [эндо, экзо-(VI)].

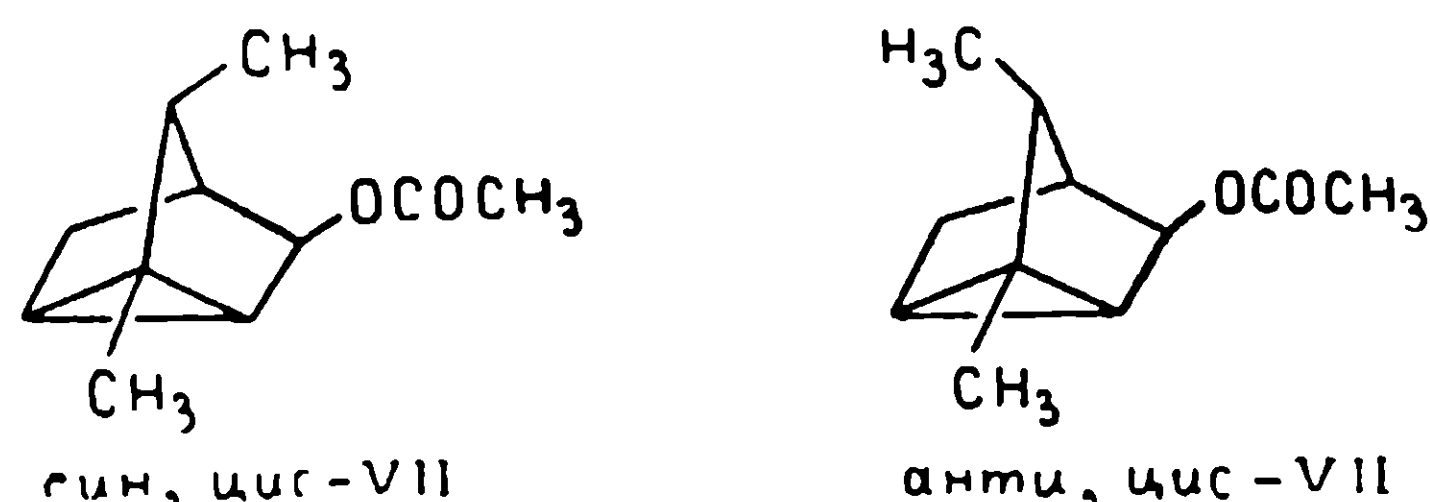
Присоединение уксусной кислоты в присутствии BF_3 к диену (II) протекает быстрее, чем в присутствии H_2SO_4 [так же, как и к диену (I)]. Уже через 1 ч степень превращения углеводорода (II) достигает 99%. Содержание ацетата эндо, эндо-(VI) в смеси за время контакта 15 мин приблизительно в два раза ниже, чем за то же время при использовании

в качестве катализатора H_2SO_4 , а предполагаемый ацетат эндо, экзо-(VI) при этом не образуется.



Очевидно, протонирование диена (II), так же как и углеводорода (I), происходит по метиленовой двойной связи с образованием гомоаллильных ионов (Б) и (В), стабилизация которых путем присоединения аниона к атомам C^3 в направлении, указанном стрелкой, приводит к ацетатам (V). Третичные ацетаты эндо, эндо-(VI) и эндо, экзо-(VI) являются кинетически контролируемыми продуктами, как и ацетат (III) при реакции CH_3COOH с диеном (I), и в условиях опыта изомеризуются в термодинамически более устойчивые производные трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептана.

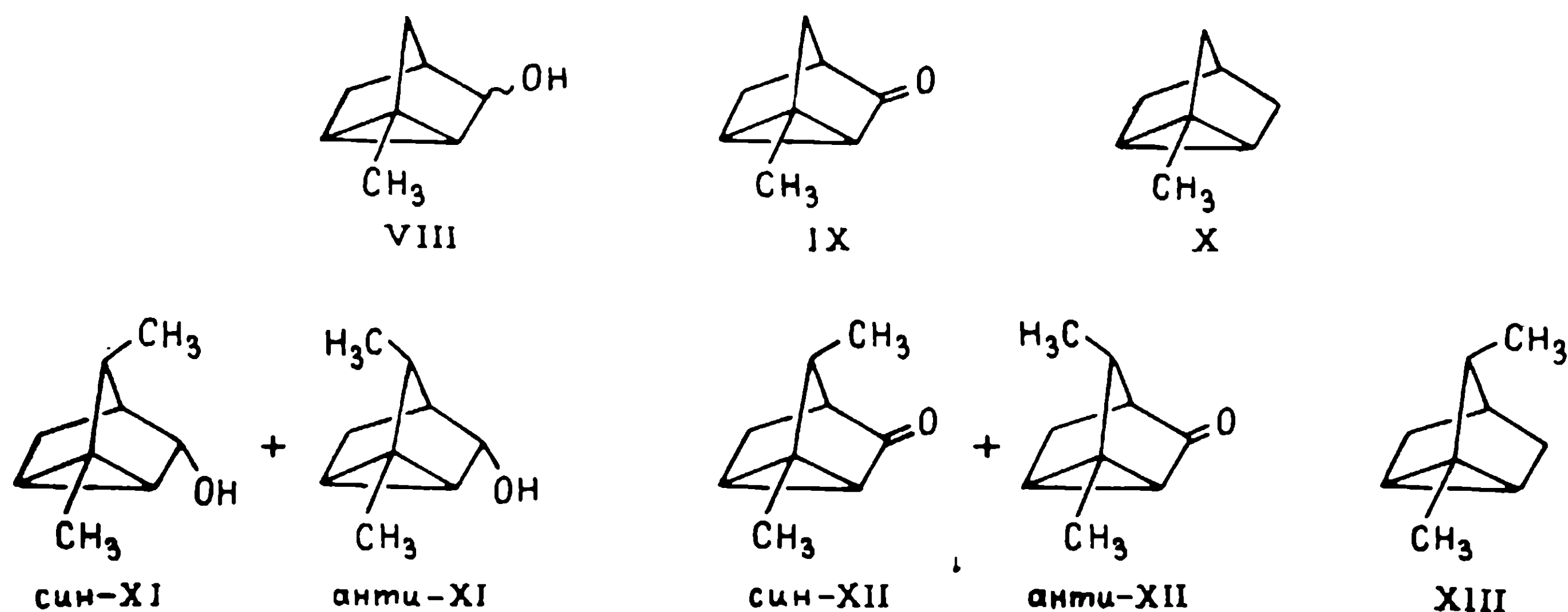
Отсутствие среди продуктов реакции ацетата 3,7-син, цис-1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан-3-ола (син, цис-VII), который мог бы образоваться из иона (Б) в случае присоединения нуклеофила к атому C^3 в направлении, противоположном стрелке, можно объяснить стерическими препятствиями, создаваемыми эндо- CH_3 группой, находящейся у атома C^5 .



Более удивительно то, что в продуктах реакции отсутствует ацетат анти, цис-(VII). Действительно, экзо- CH_3 группа у атома C^5 гомоаллильного иона (В) не должна препятствовать подходу нуклеофила «сверху» к углероду C^3 , а эндо-Н атом у C^5 позволяет такой подход, как это следует из факта образования цис-ацетата (IV) в случае присоединения CH_3COOH и HCOOH к диену (I). Однако, если учесть, что соотношение цис- и транс-изомеров сложных эфиров (IV) составляет 1 : 10, а содержание анти-изомера (V) в смеси продуктов присоединения CH_3COOH к диену (II) к завершению реакции равно 35%, то возможное содержание в этой смеси анти-изомера (VII) составляет около 3%. Тем не менее при анализе методом ГЖХ такой компонент был бы обнаружен. Таким образом, наличие в диене (II) метильной группы оказывает влияние на стереохимию изученной реакции: если в случае диена (I) образуются как цис-, так и транс-изомеры сложных эфиров (IV), то для диена (II) характерно образование только транс-изомеров (V).

Итак, поскольку конечными продуктами взаимодействия диенов (I) и (II) с органическими кислотами являются только сложные эфиры (IV)

и (V) соответственно, которые образуются с высокими выходами, то эти реакции могут быть предложены как препаративные способы получения функционально замещенных 1-метил и 1,7-диметилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептанов. В настоящей работе из сложных эфиров (IV) и (V) получены соответствующие спирты, кетоны, и углеводороды.



Для оценки реакционной способности диенов (I) и (II) определена константа скорости присоединения уксусной кислоты к диену (II). Аналогичная величина для диена (I) была измерена ранее [11]. Оказалось, что наличие CH_3 группы рядом с метиленовой двойной связью в молекуле диена (II) фактически не влияет на скорость присоединения уксусной кислоты: $k_I = (134 \pm 16) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $k_{II} = (135 \pm 9) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 20°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ исходных соединений и продуктов реакций проводили методом ГЖХ с использованием капиллярных колонок со скваланом ($50\,000 \times 0.25 \text{ мм}$), полиэтиленгликолем, $M\,2000$ ($30\,000 \times 0.25 \text{ мм}$) и $M\,6000$ ($45\,000 \times 0.25 \text{ мм}$) на хроматографах Цвет-1, Цвет-5 и ЛХМ-8МД (пламенно-ионизационный детектор, газ-носитель — азот). Спектры ЯМР ^{13}C получены на спектрометре WH-90 с рабочей частотой 22.63 МГц с накоплением и Фурье-преобразованием сигнала с использованием мини-ЭВМ BNC-12.

М е т и л е н б и ц и к л о [2.2.1] г е п т - 2 - е н (I) получен по методике [1].

5 - М е т и л - 6 - м е т и л е н б и ц и к л о [2. 2. 1] г е п т - 2 - е н (II) (67 г) получен термической изомеризацией 5-этилиденбицикло[2.2.1]-гепт-2-ена по способу [9], т. кип. 135.4°C (750 мм рт. ст.), $n_D^{20} 1.4820$; спектр КРС, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1570, 1662 см^{-1} .

П р и с о е д и н е н и е органических кислот к углеводородам (I) и (II) проводили по стандартным методикам. а. CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 . Смесь углеводорода, ледяной уксусной кислоты и 50%-ной H_2SO_4 в мольном соотношении 1 : 5 : 0.01 выдерживали при 20°C . Реакционную смесь выливали в воду, экстрагировали эфиром, промывали водой, насыщенным раствором NaHCO_3 , водой, сушили MgSO_4 и перегоняли.

б. CH_3COOH в присутствии BF_3 . К 2.5%-ному (вес.) раствору BF_3 в ледяной CH_3COOH добавляли небольшими порциями углеводород (соотношение углеводород—раствор BF_3 в CH_3COOH 1 : 4 по весу). Выдерживали при 20°C и обрабатывали как описано выше.

в. HCOOH . Смесь углеводорода и 99%-ной HCOOH (соотношение 1 : 2 по весу) интенсивно перемешивали при 20°C . По мере образования формиатов смесь становилась гомогенной. Обработывали, как в опыте а.

Д е й т е р о у к с у с н а я к и с л о т а. Свежеперегнанная над P_2O_5 уксусная ангидрид (200 г) и 35 г тяжелой воды кипятили 1 ч. Перегонкой выделили 170 г уксусной кислоты с т. кип. 118°C . Сравнением интегральной интенсивности протонов OH группы в спектрах ПМР образцов чистой CH_3COOH и полученной CH_3COOD определили содержание дейтерия в ук-

сусной- d_1 кислоте, которое оказалось равным 97%. Присоединение CH_3COOD к углеводороду (I) проводили в присутствии D_2SO_4 , используя то же соотношение углеводород—уксусная d_1 — D_2SO_4 , что и для CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 . Состав продуктов присоединения приведен в табл. 1 и 2.

Из диена (I) и CH_3COOH (катализатор BF_3 , время реакции 2 ч, 20 °C) получили смесь ацетатов цис-(IV) и транс-(IV) в соотношении 1 : 9 с выходом 81%. Разгонкой на колонке эффективностью 40 т. т. из 32 г смеси выделили: 6.4 г фракции, содержащей 89% цис-(IV) и 11% транс-(IV)-изомера, т. кип. 66.0—66.2 °C (6 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4614; 13.5 г фракции, содержащей 2% цис-(IV) и 98% транс-(IV)-изомера, т. кип. 67.2—67.8 °C (6 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4635. Литературные данные для смеси ацетатов цис- и транс-(IV) [12]: т. кип. 85 °C (15 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4627.

Из диена (I) и HCOOH (2 ч, 20 °C) получили смесь формиатов цис-(IV) и транс-(IV) в соотношении 8 : 92, выход 87%, т. кип. 67—69 °C (8 мм рт. ст.). Литературные данные [12]: т. кип. 72—74 °C (14 мм рт. ст.).

Из диена (II) и CH_3COOH (H_2SO_4 , 5 ч, 20 °C) получили 9.8 г смеси ацетатов (82%), содержащую 66% ацетата син, транс-(V) и 34% анти, транс-(V), т. кип. 80.7—87.4 °C (17 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4628.

Из 24.2 г диена (II) и CH_3COOH (H_2SO_4 , 1 ч, 20 °C) получили 28 г (77%) смеси ацетатов. Разгонкой выделили 1.2 г фракции, содержащей 37% ацетата эндо, эндо-(VI), 53% ацетата син, транс-(V), 6% неидентифицированного компонента [предположительно эндо, экзо-(VI)] и 4% анти, транс-(V), т. кип. 84.6 °C (17 мм рт. ст.).

Получение смеси цис- и транс-1-метилтрицикло [2.2.1.0^{2,6}] гептан-3-олов (VIII) из формиатов (IV), а также 1-метилтрицикло [2.2.1.0^{2,6}] гептан-3-она (IX) из спиртов (VIII) описано в работе [1].

1-Метилтрицикло [2.2.1.0^{2,6}] гептан (X) (по методу Кижнера—Хуан-Минлона). Смесь 3.8 г кетона (VIII), 15 мл гидразингидрата, 5 г КОН и 100 мл диэтиленгликоля выдерживали 2 ч при 130—140 °C в колбе с водоотделителем, в который были налиты вода и немного гексана. Затем температуру повышали до 190—200 °C и выдерживали еще 2 ч. Экстрагировали гексаном, промывали 3%-ной HCl , водой, раствором NaHCO_3 , сушили CaCl_2 . Получили 2.4 г (65%) углеводорода (X), т. кип. 110 °C, n_D^{20} 1.4550. Литературные данные [12]: т. кип. 108—109 °C, n_D^{20} 1.4548.

Смесь изомеров 3, 7-син, транс- и 3, 7-анти, транс-1, 7-диметилтрицикло [2.2.1.0^{2,6}] гептан-3-ола (XI) получили из ацетатов (V) по методике [1], выход 92%, т. кип. 82—84 °C (6 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4864.

Син- и анти-1, 7-диметилтрицикло [2.2.1.0^{2,6}] гептан-3-он (XII) получили из спиртов (XI) по аналогии с методикой [1], выход 67%, т. кип. 71 °C (9 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4758.

1, 7-Диметилтрицикло [2.2.1.0^{2,6}] гептан (XIII) получили из кетонов (XII), как описано выше для углеводорода (X), выход 73%, т. кип. 53.0—53.5 °C (43 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4512.

Химические сдвиги ядер ^{13}C полученных соединений приведены в табл. 3.

Литература

- [1] Беликова Н. А., Ордубади М. Д., Бобылева А. А., Дубицкая Н. Ф., Лошкарева Л. Н., Пехж Т. И., Луннмаа Э. Т., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 320.
- [2] Asmus P., Kleisinger M. — Tetrahedron, 1974, vol. 30, p. 2477.
- [3] Garratt D. G., Beaulieu P. L., Morisset V. M. — Canad. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 1021.
- [4] Зефирова И. С., Садовая И. К., Ахмедова Р. Ш., Бодриков И. В. — ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 217.
- [5] Hassner A., Teeter J. S. — J. Org. Chem., 1970, vol. 35, p. 3397.
- [6] Hassner A., Hoblitt R. P., Heathcock C., Kropp J. E., Lorber M. — J. Am. Chem. Soc., 1970, vol. 92, p. 1326.

- [7] Лермонтов С. А., Беликова Н. А., Скорнякова Т. Г., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 2322.
 [8] Ponder B. W., Wheat P. W. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 543.
 [9] Авт. свид. 718448 (СССР) / Дубицкая Н. Ф., Беликова Н. А., Бобылева А. А., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т., Платэ А. Ф. — Бюл. изобр. 1980, № 8.
 [10] Беликова Н. А., Бобылева А. А., Калинин А. Н., Платэ А. Ф., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т. — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 239.
 [11] Бобылева А. А., Беликова Н. А., Джигирханова А. В., Платэ А. Ф. — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 915.
 [12] Paasivirta J. — Ann. Acad. Sci. Fennicae, Series A. II. Chemica, 1962, vol. 116, p. 1.

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

Поступило 27 V 1983

УДК 547.569+535.34 : 542.91

Журнал органической химии
 том XX, вып. 5 (1984)

АЦИЛОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

XVI.* ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ И СТЕРЕОДИНАМИКА 1-НИТРОАРИЛ-2,3,4,5,5- ПЕНТАКАРБОМЕТОКСИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин, Л. П. Олехнович

Путем термического разложения 5-нитроарилазо-1,2,3,4,5-пентакарбометоксициклопентадиенов получены 1-нитроарил-2,3,4,5,5-пентакарбометоксициклопентадиены, в которых методом динамического ПМР определены активационные барьеры затрудненного вращения нитроарила вокруг простой С—С связи ($\Delta G_{298}^\ddagger \sim 71-75$ кДж/моль). 1-Нитроарил-2,3,4,5,5-пентакарбометоксициклопентадиены при нагревании изомеризуются путем внутримолекулярного [1,5]-сигматропного сдвига карбометоксильной группы ($\Delta G_{298}^\ddagger \sim 109-126$ кДж/моль) в 2-нитроарил-1,3,4,5,5-пентакарбометоксициклопентадиены, барьер затрудненного вращения в которых составляет 84—88 кДж/моль.

Ранее Хоффманом [2] был обнаружен внутримолекулярный [1,5]-сигматропный сдвиг карбометоксильной группы от фенильного заместителя в 5-фенил-1,2,3,4,5-пентакарбометоксициклопентадиене. С целью изучения влияния электронных и структурных факторов на скорость указанного сдвига, а также выявления возможных стереодинамических эффектов нами были синтезированы нитроарильные производные пентакарбометоксициклопентадиена.

При термическом разложении 5-нитроарилазо-1,2,3,4,5-пентакарбометоксициклопентадиенов (Ia—в), которые были нами впервые получены при действии свежеприготовленных растворов солей диазония на калиевую соль 1,2,3,4,5-пентакарбометоксициклопентадиена, образуются 1-нитроарил-2,3,4,5,5-пентакарбометоксициклопентадиены (IIa—в) и 2-нитроарил-1,3,4,5,5-пентакарбометоксициклопентадиены (IVa—в).

Оказалось, что при разложении соединений (Ia—в) наряду с элиминированием азота происходит необратимый [1,5]-сигматропный сдвиг карбометоксильной группы с образованием соединений (IIa—в). Так, после выдерживания хлорбензольного раствора соединения (Ia) при $+110^\circ\text{C}$ в течение 5 мин выделяется продукт (IIa) вместо ожидаемого (IIa). Следовательно, переход (IIa $\rightarrow$ IIa) осуществляется в этих условиях быстро ($\Delta G_{383}^\ddagger < 84$ кДж/моль), в то время как переход (II $\rightarrow$ III) для 5-фенил-

* Сообщение XV см. [1].