

УДК 542.943+547.597

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ, В. В. РАТНЕР, З. Г. ИСАЕВА,
М. Г. БЕЛЯЕВА

ОКИСЛЕНИЕ 4-КАРЕНА ТЕТРААЦЕТАТОМ СВИНЦА В БЕНЗОЛЕ

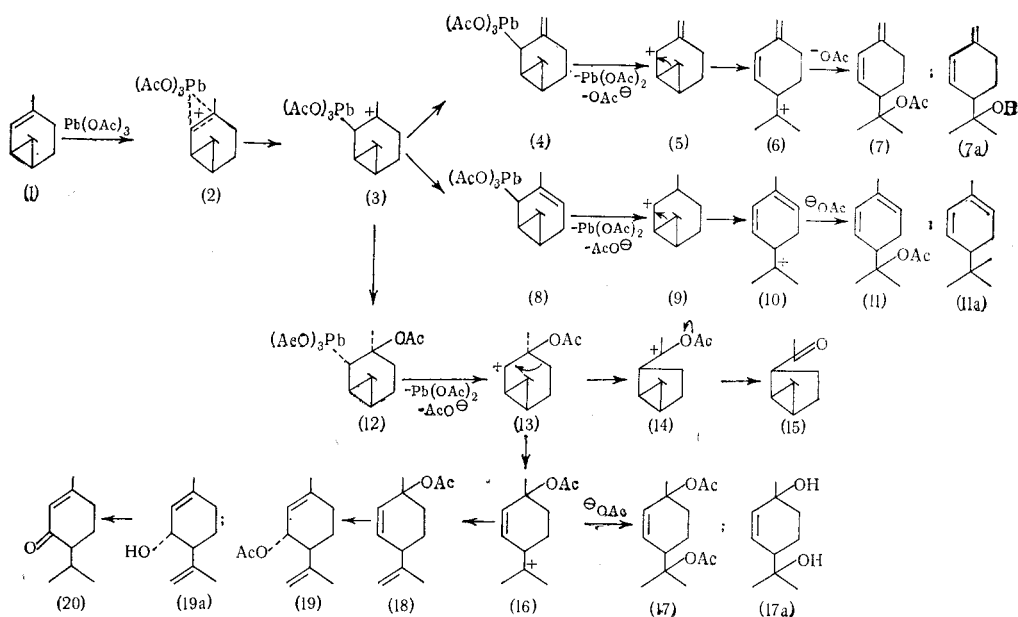
В предыдущих работах по окислению 3-карена $Pb(OAc)_4$ при объяснении образования соединений с *n*-ментадиеновым углеродным скелетом мы исходили из предположения об участии 3-членного цикла в качестве второго ненасыщенного звена в перегруппировке типа аллильной перегруппировки 1,3-диеновых систем. Аналогичное превращение наблюдалось при действии кислоты на карен-2-транс-ол-4⁽¹⁾. Перегруппировка типа аллильной с участием только 3-членного цикла имеет место в реакциях карановых производных с функциональными группами в α -положении к циклопропановому кольцу^(2, 3). В связи с этим представляло интерес изучение реакции окисления $Pb(OAc)_4$ 4-карена, так как, согласно механизму реакции $Pb(OAc)_4$ с олефинами, в данном случае следовало ожидать возникновения карбониевого центра в α -положении к трехчленному циклу и, следовательно, образования ацетатов *n*-ментадиенолов в качестве главных продуктов реакции.

Реакция проводилась по методике, предложенной Витамом⁽⁴⁾. Примерно эквимольные количества 4-карена (102,3 г, т. кип. 76°/36 мм, n_D^{20} 1,4732, $[\alpha]_D + 75^\circ$) и $Pb(OAc)_4$ (351 г) перемешивались в бензоле 30 мин. при комнатной температуре и 12 час. при 45°. Реакционная смесь разрабатывалась с соблюдением условий, исключающих возможность аллильных перегруппировок в процессе выделения продуктов реакции.

По данным газо-жидкостной хроматографии (г.ж.х.) смесь продуктов реакции содержит изомерные ацетаты непредельных спиртов, кетон и углеводороды (4-карен и метилизопропенилбензол) (58; 5,6; 36,8% соответственно). Продукты реакции (119 г) разделяли двояким путем: часть (82 г) фракционировали на ректификационной колонке в 17 т.т., другую часть (37 г) хроматографировали на силикагеле. В нижекипящих фракциях идентифицировали ацетат *n*-ментадиен-1,5-ола-8 (II) (схема 1) получением аддукта его с малеиновым ангидридом с т. пл. 145—147°⁽⁵⁾. Продукты омыления этих фракций (т. кип. 75°/5 мм, n_D^{20} 1,4980, $[\alpha]_D + 84^\circ$) содержали *n*-ментадиен-1,5-ол-8 (3,5-динитробензоат (3,5-ДНБ) имел т. пл. 92—96°)⁽⁶⁾.

Ацетат второго диенола, сконцентрированный в более высококипящих фракциях, оказался ацетатом *n*-ментадиен-1(7),5-ола-8(7). Идентификация его осуществлена сравнением времен удерживания соответствующих продуктов омыления с аутентичным *n*-ментадиен-1(7),5-олом-8 и получением из них 3,5-ДНБ с т. пл. 129—131°⁽⁶⁾. При хроматографировании продуктов реакции ацетат *n*-ментадиен-1(7),5-ола-8(7) выделен (элюирование петролевым эфиром) в смеси с ацетатом третьего изомера *n*-ментадиенола. Смесь соответствующих диенолов (из омыления ацетатов, т. кип. 60—80°/5 мм, n_D^{20} 1,4855, $[\alpha]_D + 29,3^\circ$) в и.-к. спектре, кроме полос поглощения несимметричной дизамещенной двойной связи и третичной ОН-группы (895, 1130, 1160, 3080 cm^{-1}), обнаруживает и полосы поглощения, характерные для вторичной ОН-группы (1030, 1080 cm^{-1}). Близкий и.-к. спектр имеет продукт омыления нижекипящих фракций ректификации, хроматографированием которого в тонком слое силикагеля

Схема 1



выделен продукт, обогащенный вторичным диенолом. Смесь диенолов образует два 3,5-ДНБ, которые были разделены хроматографированием (0,8 г) на Al_2O_3 (45 г, активность IV): 1) т. пл. 127—129°, идентичный 3,5-ДНБ *n*-ментadiен-1(7),5-ола-8(7а); 2) т. пл. 69—72°

Найдено %: С 59,0; Н 5,25
 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$. Вычислено %: С 58,95; Н 5,24

и два *n*-нитробензоата: 1) т. пл. 70—73°, идентичный *n*-нитробензоату *n*-ментadiен-1(7),5-ола-8(7а); 2) т. пл. 106—107,5° $[\alpha]_D - 161^\circ$ ($C = 2,05$, CHCl_3)

Найдено %: С 67,84; Н 6,56
 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Вычислено %: С 67,74; Н 6,35

Окисление смеси диенолов по (7) дало продукт, из которого хроматографированием на Al_2O_3 (активность IV) выделено карбонильное соединение (и.к. спектры: 1650, 1670, 3030, 3080 cm^{-1}), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), его т. пл. 158—161°. Мы полагаем, что вторичный диенол является изоиперитенолом (19а), а продукт его окисления изоиперитеноном (20). По литературным данным, *n*-нитробензоат изоиперитенола имеет т. пл. 106,5—107°, $[\alpha]_D^{23} - 174,5^\circ$ (8), а 2,4-ДНФГ изоиперитенона — т. пл. 163° (8).

Одна из хроматографических фракций, элюируемая эфиром, содержала кристаллический продукт с т. пл. 115—116° (после перекристаллизации из смеси бензол — петролейный эфир) $[\alpha]_D + 69^\circ$, состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Найдено %: С 70,92; Н 10,79
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,55; Н 10,66

Этот же продукт был получен нами из α -4,5-эпоксикарана при гидратации в кислой среде, а также при изомеризации ZnBr_2 в бензоле по (9). По температуре плавления, по и.к. спектрам и спектрам п.м.р. продукт идентичен *n*-ментен-2-диолю-1,8 (17а) из реакции 4-карена с надуксусной кислотой в растворе уксусной кислоты и хлористого метилена (10). Оче-

видно, в процессе хроматографирования на окиси алюминия соответствующий диолу ацетат претерпел омыление.

По данным и.-к. спектров, продукты реакции содержали также кетон ($\nu_{C=O}$ 1720 см^{-1} , n_D^{20} 1,4610), образующий 2,4-ДНФГ с т. пл. 111,5—113,5°;

Найдено: %: С 57,72; Н 6,36
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено %: С 57,82; Н 6,06

И.-к. спектр этого кетона сходен с и.-к. спектром 3-ацетил-6,6-диметил-бицикло-[3,1,0]-гексана, одного из продуктов окисления $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 3-карена⁽¹¹⁾. По аналогии кетону из 4-карена можно приписать структуру 4-ацетил-6,6-диметил-бицикло-[3,1,0]-гексана (15).

Образование указанных продуктов можно объяснить, используя представления о протекании реакции окисления олефинов $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ по двум путям, различающимся характером промежуточного свинецорганического продукта (схема 1). Ацетаты *n*-ментадиенолов (7) и (11) образуются из аллильных свинецорганических соединений (4) и (8), ацетоллиз которых, благодаря возникновению положительного заряда на атоме α -С по отношению к циклопропановому кольцу, сопровождается гомоаллильной перегруппировкой. Промежуточный аддукт 4-карена с $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (12) дает начало образованию ацетатов изопиперитенола (19) и *n*-ментен-2-диола-1,8 (17) и кетона — 4-ацетил-6,6-диметил-бицикло-(3,1,0)-гексана (15). В первых двух случаях трехчленный цикл также разрывается в процессе стабилизации карбокатионного центра на атоме α -С. Превращение аддукта (12) в кетон (15) включает перегруппировку типа перегруппировки Вагнера — Меервейна.

Таким образом, структура продуктов реакции окисления 4-карена $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ свидетельствует о легкости протекания гомоаллильной перегруппировки с участием 3-членного цикла кареновой структуры.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить А. Р. Вильчинскую за участие в приготовлении 4-карена.

Научно-исследовательский химический
институт им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
12 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Gollnick, G. Schade, S. Schroeter, Tetrahedron, **22**, 139 (1966).
² Cocker, D. P. Hanna, P. V. R. Shannon, J. Chem. Soc. C, 1969, 1302. ³ K. Gollnick, G. Schade, Tetrahedron Letters, № 21, 2335 (1966). ⁴ G. H. Whitham, J. Chem. Soc., 1961, 2232. ⁵ З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 466. ⁶ Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 12, 2752. ⁷ H. C. Brown, Ch. Garg, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2952 (1961). ⁸ G. O. Schenck, O. A. Neumuller et al., Ann., 687, 26 (1965). ⁹ J. B. Lewis, G. W. Hedrick, J. Org. Chem., **30**, 4271 (1965). ¹⁰ G. Ohloff, W. Giersch, Helv. chim. acta, **51**, 1328 (1968). ¹¹ В. В. Ратнер, З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2766.