

УДК 547.514.72.07

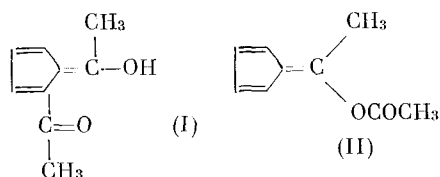
ХИМИЯ

В. А. МИРОНОВ, А. Д. ФЕДОРОВИЧ, С. А. ЯНКОВСКИЙ,
В. Т. ЛУКЬЯНОВ, А. В. КИСИН, академик АН БССР А. А. АХРЕМ

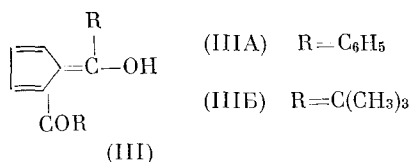
ДИАЦЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕН

Диацетилциклопентадиен является перспективным исходным веществом в полном синтезе стероидов и простагландинов.

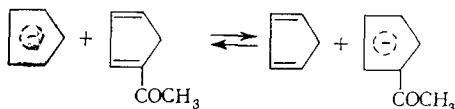
Реакция ацилирования цикlopentadiениланиона относительно мало изучена. Сообщалось ⁽¹⁾, что обработка раствора цикlopentadiенилнатрия в тетрагидрофуране хлористым ацетилom приводит к смеси двух веществ, которым было приписано строение диацетилциклопентадиена (I) и 6-метил-6-ацетоксифульвена (II):



Строение изомеров (I) и (II) в работе не было доказано. Установлено ⁽²⁾, что при взаимодействии цикlopentadiениллития (полученного через фениллитий) с хлористым бензоилом образуется дибензоилциклопентадиен (III A), енолизированный по данным п.м.р. не менее чем на 95%. В тех же условиях однородное диацетильное производное (III Б) получено ⁽³⁾ с выходом 39%.



Очевидно, что, в отличие от реакции алкилирования (см., например, ^(4, 5)), ацилирование цикlopentadiениланиона приводит к дизамещенным продуктам. Это может быть связано с реакцией обмена по схеме:



Индукционный эффект алкильной группы приводит к уменьшению стабильности цикlopentadiениланиона, электронное влияние ацетильной группы вызывает противоположный результат. Это приводит к тому, что указанное равновесие в процессе ацилирования цикlopentadiениланиона резко смещено вправо. Енолизация моноацилциклопентадиенов обуславливает возможность отрыва протона при атаке нуклеофильной частицей (циклопентадиениланионом) от двух центров — цикlopentadiенильного ядра и оксигруппы енола. Относительный вклад каждого из направлений последующего ацилирования должен определяться степенью енолизации моноацилциклопентадиена в данных конкретных условиях.

Настоящее сообщение посвящено разработке метода синтеза однородного диацетилциклопентадиена. Представляло интерес воспроизвести методику ⁽¹⁾ и проверить правильность отнесения структур к полученным изомерам.

Установлено, что металлизирование циклопентадиена суспензией натрия в тетрагидрофуране и последующая обработка полученного раствора хлористым ацетилом ⁽¹⁾ с общим выходом 17% приводит к смеси примерно равных (по данным спектра п.м.р.) количеств соединений (I) и (II). Названные вещества при перегонке получены в виде 70% концентратов и очищены многократной кристаллизацией из метанола. Константы получаемых препаратов (I) и (II) совпадают с приведенными в работе ⁽¹⁾. Строение названных веществ подтверждено данными их и.к., п.м.р. и масс-спектров. Выход индивидуального диена (I) при использовании упомянутой прописи не превышает 2% при весьма сложном его выделении из смеси.

Изучена реакция ацетилирования циклопентадиениллития, приготовленного при взаимодействии циклопентадиена с фениллитием и *n*-бутиллитием. Установлено, что последовательная обработка циклопентадиена фениллитием в эфире и хлористым ацетилом с выходом 10% приводит к смеси диацетилциклопентадиена (I) и дифенила. Индивидуальные компоненты полученной смеси выделены с примерно равным выходом с помощью препаративной тонкослойной хроматографии. Вещества идентифицированы на основании сравнения их констант и и.к. спектров с указанными параметрами заведомых эталонов. Очистка полученного данным способом диацетилциклопентадиена (I) путем кристаллизации затруднительна. Таким образом, данный метод, несмотря на отсутствие в продуктах реакции 6-метил-6-ацетоксифульвена (II), не может быть использован как препаративный для получения диацетата (I) в связи с низким выходом и сложностью выделения вещества.

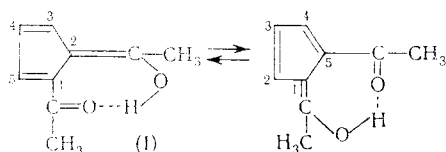
Применение в данной реакции *n*-бутиллития в качестве металлирующего циклопентадиен реагента позволило устранить указанные недостатки. При приготовлении *n*-бутиллития и проведении последующего ацетилирования использованы два растворителя — эфир и *n*-гексан. Проведение реакции в эфире позволяет в результате перегонки с выходом 40% получить диацетилциклопентадиен (I), степень чистоты которого по данным спектра п.м.р. превышает 98%. Вариант методики с использованием в качестве растворителя гексана позволяет повысить выход диацетата (I) до 60%, не уменьшая степень его чистоты.

Таким образом установлено, что последовательная обработка циклопентадиена *n*-бутиллитием в *n*-гексане и хлористым ацетилом является удобным препаративным методом синтеза диацетилциклопентадиена (I).

Строение веществ установлено на основании следующих данных.

У.-ф. спектр диацетата (I) соответствует фульвеноидной системе, содержащей заместитель, удлиняющий цепь сопряжения. И.к. спектр вещества подтверждает наличие в нем карбонильной ($1550\text{--}1640\text{ см}^{-1}$) и гидроксильной (3500 см^{-1}) групп, участвующих в образовании водородной связи. В масс-спектре соединения (I) основным направлением фрагментации молекулярного иона (M/e 150) является отрыв метильной (M/e 135) и ацетильной (M/e 107 и 43) групп; спектр содержит также типичные для циклопентадиеновых структур фрагменты M/e 65 и 39. Спектр п.м.р. соединения (I) показывает наличие двух метильных групп в α -положении к углероду, несущему кислородную функцию (δ 2,53 м.д.), трех протонов при двойных связях циклопентадиенового кольца (δ 6,17 и 7,10 м.д.) и оксигруппы (δ 18,1 м.д.). Спектр п.м.р. веществ позволяет также сделать следующие выводы: 1) диацетилциклопентадиен (I) енолизирован не менее чем на 98% (согласно интегральной интенсивности сигнала от гидроксильной группы); 2) протоны от обеих ацетильных групп эквивалентны, так как они проявляются одним узким синглетным сигналом; 3) протоны

в α -положениях к ацетильным группам также эквивалентны — они проявляются одним дублетом ($J=3,5$ гц). Расщепление сигнала обусловлено спин-спиновым взаимодействием этих протонов с протоном в β -положении, проявляющимся в спектре триплетом с той же константой взаимодействия $J=3,5$ гц. Изложенное показывает, что в диацетилциклопентадиене (I) с весьма высокой скоростью осуществляется обменное взаимодействие по схеме:



Энергетическая выгодность указанного взаимодействия, очевидно, и обуславливает высокую степень енолизации диацетилциклопентадиена (I).

У.-ф. спектр 6-метил-6-ацетоксифульвена (II) значительно ближе к спектру собственно фульвена, чем в случае диена (I). В п.-к. спектре соединения (II) присутствует полоса карбонильной группы (ν 1760 см^{-1}) нормальной ширины и отсутствуют полосы $\nu_{\text{O-H}}$. В масс-спектре фрагментация молекулярного иона (с тем же M/e 150), кроме отщепления метильной группы (M/e 135), идет в основном, по направлению отрыва ацетоксигруппы (M/e 109 и 93). Спектр п.м.р. соединения (II) содержит два четких синглетных сигнала от протонов метильных групп (δ 2,08 и 2,25 м.д.) и сигнал от четырех протонов при двойной связи (δ 6,18 м.д.).

Для получения спектральных характеристик веществ использованы следующие приборы: и.-к. спектрометр UR-10 (пресовка в KBr); у.-ф. спектрометр «Уликам» SP-600 в растворе *n*-гептана; радиоспектрометр DA-60-JL «Varian» при 60 Мгц относительно гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего эталона; масс-спектрограф MX-1303 (при 150° и энергии ионизирующих электронов 30 эв).

Д и а ц е т и л ц и к л о п е н т а д и е н (I).

I. При 5—10° к раствору ~ 1 M циклопентадиенилнатрия в 150 мл ТГФ при перемешивании добавлен по каплям раствор 60 г хлористого ацетила в 100 мл абс. ТГФ. Смесь выдержана 2 часа при той же температуре и 24 часа при 20—25°. Реакционная смесь разбавлена ~ 1 л воды и нейтрализована бикарбонатом натрия; продукт реакции извлечен экстракцией эфиром (6 $\times$ 70 мл). Объединенные экстракты промыты водой (2 $\times$ 20 мл) и высушены над сульфатом магния. При комбинации перегонки и кристаллизации из метанола получены:

Д и а ц е т и л ц и к л о п е н т а д и е н (I) (выход $\sim 2\%$): т. кип. 84—85° (5 мм), т. пл. 39—40° (из метанола), т. субл. 50° (2 мм).

	Найдено %:	C 71,76; H 6,70
C ₉ H ₁₀ O ₂ .	Вычислено %:	C 71,98; H 6,71

У.-ф. спектр λ_{max} (в гептане): 248 (ϵ 27 400), 328 (ϵ 17 650), 396 (ϵ 13 300) нм; и.-к. спектр ν (см^{-1}): 1550—1640 (оч. шир., C=O) и 3500 (оч. шир., OH); спектр п.м.р. δ (м.д.): 2,53 (синглет, 6H, CH₃); 6,17 (триплет, $J=3,7$ гц, 4H, C₃—H); 7,10 (дублет, $J=3,7$ гц, 2H, C_{2,4}—H); 18,1 (синглет, 1H, OH). Масс-спектр M/e : 150 (92), 135 (100), 107 (62), 65 (35), 43 (90), 39 (30).

6-Метил-6-ацетоксифульвен (II) (выход $\sim 2\%$): т. кип. 100° (13 мм), т. пл. 31° (из метанола).

	Найдено %:	C 71,75; H 6,65
C ₉ H ₁₀ O ₂ .	Вычислено %:	C 71,98; H 6,71

У.-ф. спектр λ_{max} (в гептане): 280 (ϵ 20 800), 320 (ϵ 11 400); и.-к. спектр ν (см^{-1}): 1670 (ср., C=C), 1705 (сл., C=C), 1760 (ср., C=O). Спектр п.м.р.

δ (м.д.): 2,08 (синглет, 3H, $-\text{COCH}_3$); 2,25 (синглет, 3H, $=\text{C}-\text{CH}_3$): 6,18 (уширенный синглет, 4H, $=\text{C}-\text{H}$). Масс-спектр M/e : 150 (100), 135 (92), 109 (38), 93 (35), 77 (60).

2. К раствору $\sim 1 M$ фениллития ⁽⁶⁾ в 500 мл абс. эфира при 20–25° добавлен по каплям раствор 66,0 г циклопентадиена в 100 мл абс. эфира. Спустя 15 мин. к реакционной смеси добавлено по каплям 84,0 г хлористого ацетила. Через 15 мин. смесь внесена в 0,5 л воды со льдом и нейтрализована бикарбонатом натрия, эфирный слой отделен, промыт водой и высушен над сульфатом магния. При перегонке остатка от удаления эфира получено 15,8 г ($\sim 10\%$) диацетилциклопентадиена (I): т. кип. 83–112° (5 мм), содержащего по данным и.-к. спектра 30% трудноотделимого дифенила. Доочистка продукта (I) была осуществлена с помощью препаративной т.с.х. на окиси алюминия, предварительно обработанной кипячением с этилацетатом (в бензоле (I) — R_f 0,35; дифенил — R_f 0,5). Выделенный образец диацетилциклопентадиена (I) оказался идентичным описанному выше.

3. При 0–5° в токе азота к раствору 33 г циклопентадиена в 50 мл абс. гексана добавлен по каплям раствор 0,5 M n -бутиллития в 400 мл абс. гексана ⁽⁷⁾. Температура смеси доведена до комнатной и к ней добавлено по каплям 35,6 г хлористого ацетила. Через 15 мин. смесь внесена в 1 л воды, нейтрализована бикарбонатом натрия, эфирный слой отделен, водный экстрагирован эфиром. Объединенные экстракты промыты водой до pH ~ 7 в промывных водах и высушены над сульфатом магния. При перегонке получено 30 г (60%) диена (I).

Использование раствора n -бутиллития в эфире ⁽⁸⁾ при 25° приводит к индивидуальному диацетату (I) с выходом 40%.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступило
25 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Riemschneider, M. Krüger, Monatsh., v. 90, 573 (1959). ² W. Linn, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., v. 79, 4970 (1957). ³ D. Lloyd, N. W. Preston, J. Chem. Soc., C, 1969, 2464. ⁴ В. А. Миронов, А. П. Иванов, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 363. ⁵ В. А. Миронов, А. П. Иванов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 376. ⁶ F. A. Cotton, L. T. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., v. 80, 269 (1958). ⁷ Т. В. Талалаева, А. Н. Родионов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 1990. ⁸ H. Gilman, J. A. Bell et al., J. Am. Chem. Soc., v. 71, 1499 (1949).