

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.63+547.677

СИНТЕЗ МНОГОЯДЕРНЫХ КЕТОНОВ

XI. *цис*-3-КЕТО-1,2,3,4,4а,9,10,10а-ОКТАГИДРОФЕНАНТРЕН

А. П. БОЯХЧЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Поступило 25 VII 1968

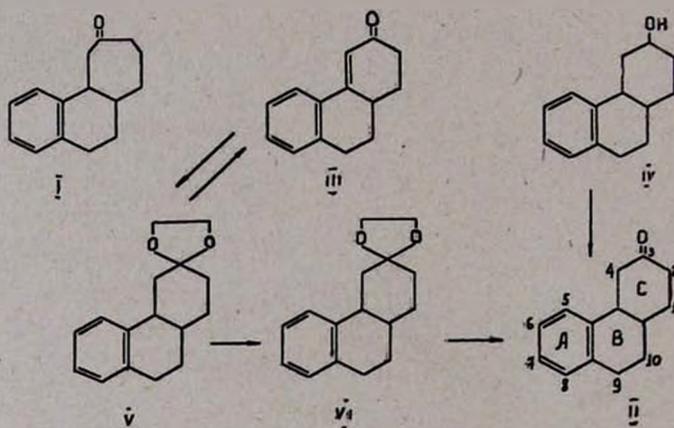
В выполненном ранее [1] синтезе 10-кето-5,6,6а,8,9,10,11,11а-октагидро-7Н-циклогепта(а)нафталина (I) в качестве одного из промежуточных веществ был описан 3-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (II) (т. пл. 73—74°, т. пл. семикарбазона 219°), полученный каталитическим восстановлением 3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена (III) в соответствующий насыщенный спирт (IV) и последующим окислением спирта (IV) хромовым ангидридом. Тогда же было высказано предположение, что в кетоне (II), а также в конечном продукте синтеза (I) кольца В и С имеют *цис* сочленение; это предположение было, однако, лишь предварительным допущением, нуждающимся в подтверждении, поскольку неоднократно сообщалось об образовании при каталитическом гидрировании ненасыщенных кетонов типа (III) смеси изомеров [2] или даже преимущественно *транс* изомера [3].

Кетон строения (II) был получен иным путем Бахманом и Джонсоном [4], которые указывают температуру плавления для кетона ту же, что и в работе [1], а для его семикарбазона—значительно более высокую (229—231°); эти авторы также оставляют открытым вопрос об относительной конфигурации центров асимметрии 4а и 10а.

Для окончательного установления пространственного строения кетона (II), а также соединения (I) проведен стереонаправленный синтез *цис*-3-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена (II) по схеме, использованной Фаренгольцем с сотрудниками в другом аналогичном случае [5]. Катализируемое *n*-толуолсульфокислотой образование этиленкеталей из  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов сопровождается миграцией двойной связи в  $\beta,\gamma$ -положение [5, 6]. В литературе имеются указания на то, что эта миграция происходит при наличии в реакционной смеси заметных количеств *n*-толуолсульфокислоты [7]; так, опыты с одним кетоном холестановой системы показали, что миграция двойной связи происходит только в том случае, если на 1 г исходного кетона взято более 0,005 г *n*-толуолсульфокислоты.

Взаимодействием кетона (III) с этиленгликолем в присутствии *п*-толуолсульфокислоты в количестве 0,006 г на 1 г кетона получен этиленкеталь (V). Нахождение двойной связи в положении 4а—10а было подтверждено сравнением спектров ЯМР соединений (III) и (V); в спектре кетала (V) отсутствовал сигнал олефинового протона, имевшийся в спектре кетона (III)\*. При кислотном гидролизе кетала (V) происходит обратная миграция двойной связи в  $\alpha,\beta$ -положение в регенерируемой карбонильной группе с образованием исходного кетона (III).

Кеталь (V) восстановлен в присутствии палладиевого катализатора в насыщенный кеталь (VI) с *цис* сочленением колец В и С, а его гидролизом получен *цис*-3-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (II), плавящийся при 74—75° и образующий семикарбазон с т. пл. 230—231°.



Таким образом, подтверждено *цис* строение кетона (II); указанная в работе [1] низкая температура плавления семикарбазона объясняется, по-видимому, его недостаточной очищенностью.

Тем самым установлено также *цис* строение соединения (I).

### Экспериментальная часть

Исходный 3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрен (III) получен сернокислотным гидролизом и двойной циклизацией  $\alpha$ -(3-хлоркротил)- $\gamma$ -фенилмасляной кислоты [8].

*Этиленкеталь 3-кето-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантрена (V)*. Смесь 10 г (0,05 моля) кетона (III), 9 мл этиленгликоля, 0,06 г *п*-толуолсульфокислоты и 98 мл бензола кипятилась с обратным холодильником, снабженным водоотделителем, в течение 48 часов, после чего охлажденная смесь промыта разбавленным раствором едкого кали, затем водой и высушена над сернокислым натрием. После от-

\* ЯМР спектры кетона (III) и кетала (V) сняты в тетраметилсилане А. Р. Мкртчяном, которому авторы выражают благодарность.

гонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 9,8 г (80,3%) вязкого прозрачного масла с т. кип. 173—175° при 3 мм,  $d_4^{20}$  1,1654,  $n_D^{20}$  1,5903;  $M_{RD}$  найдено 70,18, вычислено 68,7. Найдено %: С 79,21; Н 7,65.  $C_{16}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 79,33; Н 7,43.

В ЯМР спектре отсутствовал сигнал с химсдвигом 3,5  $\tau$  (олефиновый протон), имевшийся в спектре кетона (III).

2,42 г (0,01 моля) кетала (V) гидролизваны 3 н раствором соляной кислоты в метаноле; получено 1,7 г (85%) исходного кетона (III) с т. пл. 80°; смешанная проба с заведомым образцом плавилась без депрессии.

*Этиленкеталь 3-кето-цис-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена (VI)*. 11,2 г (0,046 моля) кетала (V) и 70 мл этилацетата прогидрированы в присутствии 5 г палладия на угле (5% палладия) при комнатной температуре и атмосферном давлении. После поглощения 1116 мл водорода (расчетное количество — 1133 мл) гидрирование практически прекратилось. Катализатор отфильтрован, этилацетат частично удален, выпавшие кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Получено 10,3 г (91,3%) белых блестящих кристаллов с т. пл. 98°. Найдено %: С 78,44; Н 8,28.  $C_{16}H_{20}O_2$ . Вычислено %: С 78,68; Н 8,19.

*3-Кето-цис-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (II)*. Смесь 12,2 г (0,05 моля) кетала (VI), 70 мл метанола и 17,2 мл 3 н соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение часа. Охлажденная смесь разбавлена равным объемом воды, выделившееся масло экстрагировано эфиром и раствор высушен серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Перекристаллизацией из петролейного эфира получено 9,3 г (93%) белых пушистых кристаллов с т. пл. 74—75°. Найдено %: С 84,39; Н 8,10.  $C_{14}H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 84,00; Н 8,00.

*Семикарбазон*, перекристаллизованный из спирта, имел т. пл. 230—231°. Найдено %: N 16,53.  $C_{13}H_{16}N_2O$ . Найдено %: N 16,34.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Терзян, А. Р. Мкртчян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 20, 296 (1967).
2. A. Butenandt, G. Fleischer, Ber., 68, 2094 (1935); H. H. Zeiss, W. B. Martin, J. Am. Chem. Soc., 75, 5935 (1953).
3. A. Butenandt, K. Tscherning, G. Hanisch, Ber., 68, 2097 (1935).
4. W. E. Bachmann, G. D. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 71, 3463 (1949).
5. K. E. Fahrnhaltz, A. Capomaggi, M. Jurle, M. W. Goldberg, R. W. Kiersted, J. Med. Chem., 9, 304 (1966).
6. P. G. Philpott, A. M. Parsons, J. Chem. Soc., 1958, 3018; J. W. Cornforth, O. Kauder, J. E. Pice, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1955, 3348; A. J. Birch, H. Smith, J. Chem. Soc., 1956, 4909; G. J. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler, L. H. Sarett, J. Am. Chem. Soc., 75, 422 (1953).
7. Q.-R. Petersen, E. E. Sowers, J. Org. Chem., 29, 1627 (1964); J. W. Dean, R. G. Christensen, J. Org. Chem., 28, 2110 (1963).
8. Г. Т. Татевосян, А. Г. Варданян, ЖОХ, 17, 1528 (1947).