

УДК 547.284

АВТОКОНДЕНСАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

С. В. Светозарский и Е. Н. Зильберман

Рассмотрены превращения циклогексанона, а также 2-, 3- и 4-метил-циклогексанонов, циклопентанона и циклогептанона при воздействии главным образом кислых и щелочных реагентов. Обсуждаются условия образования и строение димерных, тримерных и полимерных продуктов автоконденсации,— α , β -, β , γ - и др. ненасыщенных кетонов, оксикетонов, соединений с фурановым или гидрированным фурановым циклом, дигидропиранов, углеводов типа додекагидротрифепилена и других соединений. Библиография 102 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1173
II. Димерные продукты автоконденсации	1174
III. Тримерные и полимерные продукты автоконденсации	1182

I. ВВЕДЕНИЕ

Циклогексанон является исходным продуктом в производстве ϵ -капролактама. В условиях получения¹ циклогексанона каталитическим де-гидрированием циклогексанола² или окислением циклогексана, при хранении³ и последующем превращении циклогексанона в ϵ -капролактамы⁴ происходят побочные реакции, в том числе и реакции автоконденсации. Вследствие этого в ϵ -капролактаме появляются примеси, ухудшающие его качество⁵ как мономера в производстве полиамидных смол. Кроме того, циклогексанон находит широкое применение в органическом синтезе в качестве растворителя при переработке полимеров. И в этом случае при нагревании циклогексанона или при контакте с различными химическими реагентами возможны побочные реакции автоконденсации.

Продукты автоконденсации циклогексанона также находят некоторое применение. Например, предложено использовать их для стабилизации поливинилхлорида⁶, в качестве промежуточных⁷ или исходных⁸ соединений в производстве пластических масс, гербицидов^{9, 10}, инсектицидов¹¹, пластификаторов полистирола¹².

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить данные об условиях образования и структуре продуктов автоконденсации циклогексанона. В обзоре рассматривается также автоконденсация других циклических кетонов, многие из которых находят практическое применение, хотя в значительно более ограниченном масштабе, чем циклогексанон.

Из циклоалканонов наиболее реакционноспособным является циклогексанон, о чем можно судить, например, по скорости образования оксимов или циангидринов при реакции этих циклических кетонов с гидроксиламином и цианистым водородом соответственно. Различие в реакционноспособности циклоалканонов с пятью, шестью и семью атомами углерода связано с их стереохимическим строением. Если циклогексанон преимущественно находится в ненапряженной форме кресла, то молекулы циклопентанона и циклогептанона представляют собой весьма напряженные системы, что в случае циклов с семью и более членами обусловлено взаимодействием непосредственно не связанных атомов водорода и кислорода карбонильной группы, в случае циклов с пятью чле-

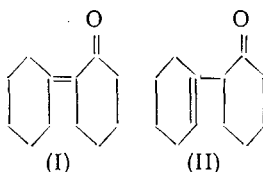
нами — классическим (байеровским) напряжением кольца. Особенности строения циклоалканонов отражаются на поведении их в реакциях автоконденсации. Действительно, реакции автоконденсации циклогексанона значительно многообразнее, чем цикlopентанона и циклогептанона. Данные об автоконденсации более высокомолекулярных циклических кетон в литературе отсутствуют.

II. ДИМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ АВТОКОНДЕНСАЦИИ

Автоконденсация циклоалканонов происходит преимущественно под влиянием конденсирующих агентов, в качестве которых используют соединения, обладающие кислыми или основными свойствами.

1. Кетоны

Циклогексанон. При автоконденсации циклогексанона легче всего образуется жидкий ненасыщенный продукт (А) состава $C_{12}H_{18}O$. Впервые ненасыщенный кетон А был получен Валлахом¹³ в 1896 г. при длительном стоянии циклогексанона с этилатом натрия. В связи с тем, что кетон А может иметь строение либо 2-циклогексиденциклогексанона (I), либо 2- Δ^1 -циклогексенилциклогексанона (II), с этого времени начались исследования структуры жидкого кетона А, а также поиски других методов его синтеза.



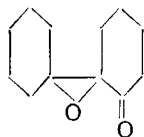
Жидкий кетон А получают автоконденсацией циклогексанона в присутствии амида натрия^{14, 15} при нагревании с едким кали^{16–19}, при длительном стоянии с метилатом натрия в метиловом спирте²⁰, при кипячении с концентрированной серной кислотой^{17, 21}, с *p*-толуолсульфокислотой¹⁸, при взаимодействии с 60%-ной серной кислотой²² или 70%-ной хлорной кислотой²³. Он образуется из циклогексанона также при продолжительном кипячении²⁴, нагревании под давлением²⁵, при нагревании с фосфатом лития²⁶, гидридом кальция^{27, 28}, хлористым цинком²⁹, двуокисью свинца³⁰, окисью алюминия под давлением³¹, хлористым алюминием³², хлористым бором³³, борным ангидридом³⁴, фенолятом алюминия³⁵, триизобутилалюминием³⁶, диизобутилацетоксиалюминием³⁷, пятиокисью фосфора¹⁶, при взаимодействии с тетраизопропилатом титана³⁸, дибромгерманом или полимерным дихлоргерманом³⁹, при нагревании с циклогексаноназометинами⁸, ионообменными смолами^{7, 40–42}, при УФ-облучении (в присутствии или в отсутствие хлористого водорода) в растворе монохлорацетона⁴³ и т. д.

Кетон А образуется так же как побочный продукт при различных реакциях циклогексанона, например при конденсации с метиловым спиртом⁴⁴, трихлоргерманом³⁸, нитрилом акриловой кислоты⁴⁵, 4-винилпиридином⁴⁶ и т. д.

Жидкому кетону А приписывали либо строение (I), либо строение (II), либо его представляли как смесь кетонов (I) и (II). Для установления строения кетона А использовали различные реакции. При гидрировании в присутствии твердых катализаторов⁴⁷, взаимодействии с бензальдегидом²⁹, конденсации с этилнатрийцианацетатом⁴⁸ и в реакции Кижнера⁴⁹ жидкий кетон А реагирует как α, β -ненасыщенный кетон (I). В реакции с водородом в момент выделения^{47, 50}, при окислении озоном⁴⁸

или перманганатом калия⁵¹ и при метилировании иодистым метилом⁴⁸ продукт А реагирует как β,γ -ненасыщенный кетон (II). Доказательством эндоциклического положения двойной связи в кетоне А считали отсутствие значительной экзальтации молекулярной рефракции^{42, 51}.

В 1942 г. Ризе⁵¹ получил твердый (т. пл. 57°) кетон Б того же состава, что и жидкий кетон А. В кетоне Б наличие двойной связи в α,β -положении не вызывает сомнения, поэтому Ризе считал, что жидкий кетон А является β,γ -ненасыщенным соединением; однако при окислении кетона А перекисью водорода было выделено с небольшим выходом соединение (III), представляющее собой продукт присоединения кислорода к экзо-двойной связи. Это же соединение с количественным выходом образуется при окислении перекисью водорода⁵¹ кетона Б.



(III)

Кон и Нутлэнд⁴⁸ показали, что продукт взаимодействия жидкого кетона А с семикарбазидом представляет собой смесь двух семикарбазонов с высокой (основное количество) и низкой (небольшое количество) температурами плавления, которые, по их мнению, отличаются положением двойной связи. Однако этим авторам⁴⁸ из высокоплавкого семикарбазона не удалось выделить кетон в какой-либо одной форме: регенерированный жидкий кетон при реакции с семикарбазидом снова давал смесь семикарбазонов. Продукт взаимодействия жидкого кетона А с 2,4-динитрофенилгидразином также является смесью⁵² двух гидразонов: оранжевого (что характерно для кетона с *эндо*-положением двойной связи) и красного (отвечающего α,β -ненасыщенному карбонильному соединению). При стоянии этой смеси гидразонов с раствором гидроокиси натрия в метиловом спирте красная форма гидразона полностью переходит в оранжевую.

Спектральные исследования кетонов А и Б показали, что в их УФ-спектрах имеется один и тот же максимум поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 254,0—257,5 мкм^{53–58}, характерный для α,β,β -тризамещенных α,β -ненасыщенных карбонильных соединений⁵⁹. Однако, по величине коэффициента экстинкции эти кетоны различаются между собой, для твердого кетона Б эта величина⁵⁶ составляет 6500, а для жидкого кетона А она меньше^{19, 55, 58} и равна 680—800.

В ИК-спектре твердого кетона Б обнаруживается только один^{56, 57} максимум при 1670—1680 см⁻¹, отвечающий α,β -ненасыщенному кетону (I). В то же время в ИК-спектре⁵⁷ жидкого кетона А имеется сильная полоса при 1710 см⁻¹, характерная для β,γ -ненасыщенного кетона А, а также слабая полоса при 1680 см⁻¹.

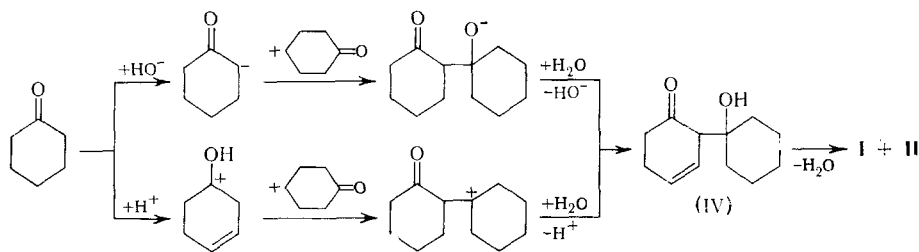
Изучение спектров ЯМР кетонов А и Б показало⁵⁷, что в спектре твердого кетона Б отсутствуют сигналы протонов при двойной связи, в то время как в спектре жидкого кетона А обнаружен протон, находящийся при двойной углерод-углеродной связи.

Таким образом, на основании имеющихся данных о химических и физико-химических свойствах жидкого кетона А можно заключить, что он представляет собой смесь не двух стереоизомеров⁵⁴, а двух структурных изомеров, имеющих строение (I) и (II). Содержание твердого кетона в этой смеси различно и составляет по одним данным⁵² 55%, по другим^{19, 57, 60} — 7—20%, что, по-видимому, объясняется использованием

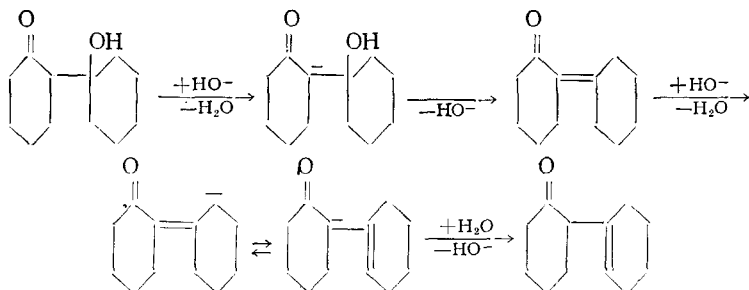
различных методов синтеза и идентификации. С непостоянством состава жидкого кетона А, очевидно, связано и то, что опубликованные в литературе константы этого продукта колеблются в широких пределах: т. кип. ^{8, 33} 142—150° при 15 мм рт. ст., показатель преломления ^{16, 45} (n_D^{20}) — 1,5048—1,5112; удельный вес ^{32, 61} (d_4^{20}) — 1,0010—1,0072.

То обстоятельство, что жидкий кетон А ведет себя в ряде реакций как кетон структуры (I) или (II) следует, по-видимому, объяснить перемещением двойной связи в ходе реакции.

Образование смеси кетонов (I) и (II) в процессе автоконденсации циклогексанона под влиянием оснований и кислот можно представить следующей схемой:



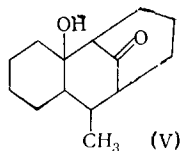
При этом образующийся сначала в результате дегидратации оксикетона (IV) α,β -ненасыщенный кетон (I) изомеризуется ¹⁹ в β,γ -кетон (II):



Из-за близости температур кипения кетонов (I) и (II) их не удалось разделить перегонкой в вакууме. Бибо ¹⁹, используя метод низкотемпературной кристаллизации жидкого продукта А, выделил соединение с т. пл. 9° и максимумом поглощения в УФ-спектре ($\lambda_{\text{макс}}$, 291 мкм, $\epsilon_{\text{макс}}$, 46) характерным для изолированной $\text{C}=\text{O}$ -группы. Это соединение, в УФ-спектре которого не обнаружено полос, отвечающих $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -группировке, по-видимому, представляет собой индивидуальный β,γ -ненасыщенный кетон (II).

Известно, что при автоконденсации алифатических кетонов наряду с ненасыщенными карбонильными соединениями образуются устойчивые оксикетоны, например, в случае ацетона — диацетоновый спирт ⁶² и триацетоновый диалкоголь ³⁸, которые легко превращаются в α,β -ненасыщенные кетоны — окись мезитила и форон. Можно было ожидать, что и в условиях автоконденсации циклогексанона образуется оксикетон (IV), который является промежуточным продуктом при получении кетонов (I) и (II). Однако, до недавнего времени оксикетон (IV) не удавалось выделить из продуктов автоконденсации циклогексанона. Впервые упоминание об оксикетоне (IV) появилось в 1934 г., когда была осуществлена реакция циклогексанона с реактивами Гриньяра — с фенилметилброммагнезиламином ⁶³ и *трет.*-бутилмагнийбромидом ⁶⁴. Выделенное из продуктов реакции соединение имело т. пл. 56°, а при взаимодействии

с семикарбазидом давало семикарбазон⁶³ оксикетона (IV) или жидкого продукта А. В 1952 г. Станек¹⁶ сообщил, что им при автоконденсации циклогексанона в присутствии спиртового раствора едкого кали выделен твердый (т. пл. 160°) оксикетон — 2-(1-оксициклогексил)-циклогексанон (IV). Но, как убедительно показали Плешек и Мунк⁶⁵, это соединение представляет собой 2,3-циклогексано-4-метил-бицикло-1,3,3-нонан-2-ол-9-он (V) — продукт взаимодействия двух молекул циклогексанона с одной молекулой ацетальдегида, образующегося в условиях реакции из этилового спирта:

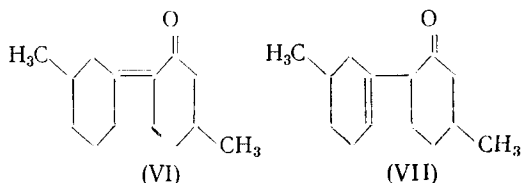


Бибо¹⁹ из продуктов взаимодействия циклогексанона с порошкообразной гидроокисью калия (20°) выделил кристаллическое соединение с т. пл. 32—33° состава $C_{12}H_{20}O_2$, которое может быть перегнано в вакууме (0,1 мм рт. ст.) почти без разложения. В этом соединении обнаружена изолированная карбонильная группа ($\lambda_{\text{макс}}$ 290 мкм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 21), связанная водородной связью OH-группа (полоса 3528 cm^{-1} в ИК-спектре) и связанная водородной связью C=O-группа (полоса 1695 cm^{-1}). Исходя из этих данных, соединению $C_{12}H_{20}O_2$ было приписано строение оксикетона (IV). Кроме того, Бибо¹⁹ повторил реакцию циклогексанона с *трет.*-бутилмагнийбромидом, описанную в работе⁶⁴, и выделил из реакционной смеси соединение $C_{12}H_{20}O_2$ с т. пл. 32—33°, которое не давало депрессии температуры плавления в смеси с соединением $C_{12}H_{20}O_2$, синтезированным действием порошкообразной гидроокиси калия на циклогексанон.

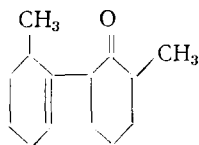
Используя тонкослойную хроматографию, Бибо¹⁹ показал, что при автоконденсации циклогексанона с гидроокисью калия при 20° в реакционной смеси присутствует оксикетон (IV), в то время как при автоконденсации циклогексанона с тем же конденсирующим агентом, но в растворе кипящего толуола и с непрерывным удалением образующейся в процессе реакции воды, уже на самых ранних стадиях конденсации оксикетон (IV) в продукте реакции отсутствовал, а обнаруживались только кетоны (I) и (II).

В реакцию автоконденсации с образованием димерных продуктов способны вступать также алкилциклогексаноны.

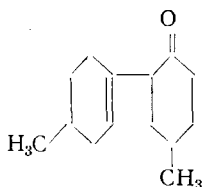
При стоянии 3-метилциклогексанона с этилатом натрия¹³, при нагревании с гидридом кальция²⁷, гидроокисью калия⁶⁶, а также при облучении 3-метилциклогексанона в присутствии хлористого водорода в растворе хлорацетона⁴³ был получен жидкий кетон состава $C_{14}H_{22}O$, которому приписывали строение или α,β -ненасыщенного соединения (VI)^{27, 67} или β,γ -ненасыщенного^{51, 66, 68} карбонильного соединения (VII). Вместе с тем Ризе⁵¹ синтезировал твердый (т. пл. 71°) кетон состава $C_{14}H_{22}O$, в котором двойная углерод-углеродная связь находится в α,β -положении к карбонильной группе (VI):



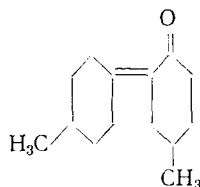
Нагреванием 2-метилциклогексанона с гидроокисью калия⁶⁶ и 4-метилциклогексанона с гидроокисью бария⁶⁶ или при действии на эти кетоны УФ-света и хлористого водорода в растворе монохлорацетона⁴³ были синтезированы соответствующие жидкие кетоны, которым приписывали строение (VIII) и (IX):



(VIII)



(IX)

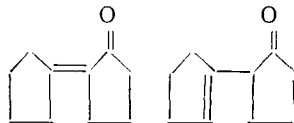


(X)

В работе³⁶ указано, что димерный продукт автоконденсации 4-метилциклогексанона имеет строение α,β -ненасыщенного кетона (X). Следует, однако, отметить, что жидкие димерные продукты автоконденсации 2-, 3- и 4-метилциклогексанонов так же, как и жидкий продукт автоконденсации циклогексанона (A), представляют собой смеси кетонов с α,β - и β,γ -расположением двойной связи. В ИК-спектре этих продуктов имеются полосы при 1718—1720 и 1692—1695 см^{-1} , характерные для $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -группировок соответственно.

Циклопентанон. Известен один димерный продукт автоконденсации этого кетона. Жидкий димерный продукт автоконденсации состава $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (B) образуется из циклопентанона при нагревании в условиях его получения из адипиновой кислоты⁶⁹, в присутствии этилата^{13, 70, 71} и метилата натрия⁷², *трет.*-бутилата калия^{73, 74}, гидроокиси калия^{16, 71, 75-77}, спиртового раствора гидроокиси калия¹⁶, при длительном стоянии с гидроокисью натрия⁷⁸, при взаимодействии с водно-спиртовым раствором гидроокиси натрия⁷⁹, нагревании с комплексом *n*-бутиллития с триметилбором⁷², насыщении циклопентанона хлористым водородом^{71, 80}, при нагревании с серной кислотой⁸¹, гидридом²⁷ или карбидом кальция^{27, 82}, фосфатом лития²⁶, триизобутилалюминием³⁶, при пропускании паров циклопентанона над окисью алюминия^{75, 77}. Жидкий продукт В получают также при взаимодействии циклопентанона с хлористым алюминием⁸³, *трет.*-бутилмагнийхлоридом⁸⁴, изопропилмагнийгалогенидами^{85, 86}, амальгамой алюминия и магния⁸⁷, пятиокисью фосфора или полифосфорной кислотой⁷⁰ и т. д. Продукт В образуется при восстановлении циклопентанона изопропилатом алюминия⁸⁸, в условиях реакции с ацетоном⁸⁹ и т. д.

Экзальтация молярной рефракции жидкого продукта В, рассчитанная для 2-циклопентилиденциклопентанона (XI)^{48, 82}, имеет нормальную величину. Тем не менее при этилировании продукт В ведет себя как β,γ -ненасыщенное⁴⁸ карбонильное соединение (XII), в то время как реакция с этилнатрийцианацетатом и окисление озоном приводит к образованию соединений, характерных для α,β -ненасыщенного⁴⁸ кетона (XI):



(XI)

(XII)

Кроме того, как показали Кон и Нутлэнд⁴⁸, при взаимодействии продукта В с семикарбазидом образуется смесь, состоящая из высокоплавкого и низкоплавкого семикарбазонов в соотношении 20:1, которые, по

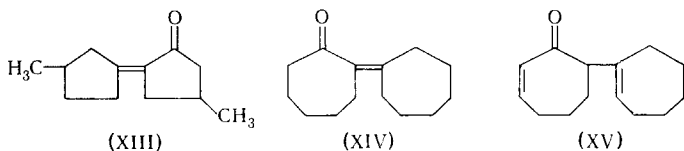
их мнению, отличаются положением двойной связи. Жидкое карбонильное соединение, выделенное из высокоплавкого семикарбазона, при обработке семикарбазидом превращалось в упомянутую выше смесь семикарбазонов в такой же пропорции.

В УФ-спектре жидкого продукта В имеется максимум поглощения (при $\lambda_{\text{макс}}$ 254—259 мкм)^{53, 56, 79}, характерный для α,β,β -тризамещенных α,β -ненасыщенных карбонильных соединений⁵⁹. Величина коэффициента экстинкции высокая^{53, 56, 79} ($\epsilon_{\text{макс}}$ 10 700—12 600) и отвечает α,β -ненасыщенному кетону⁵⁹. В ИК-спектре обнаруживается сильная полоса⁵⁶ (1700 см^{-1}), принадлежащая α,β -ненасыщенному кетону. Вместе с тем, приведенные в литературе значения удельного веса^{75, 76} (d_4^{20}) колеблются в пределах 1,0172—1,0217, а значения показателя преломления^{75, 76} (n_D^{20}) — в пределах 1,5098—1,5211.

За редкими исключениями²⁶, продукту В приписывают строение 2-циклопентилиденциклопентанона (XI). Однако на основании приведенных данных, нельзя исключить возможность того, что он содержит также небольшое количество 2- Δ' -циклопентенилциклопентанона (XII).

Указано, что при взаимодействии циклопентанона с фенилметилбром-магнелином⁶³, *трет*-бутилмагнийбромидом или изопропилмагнийбромидом⁶⁴ первичным продуктом автоконденсации является димерный кетоспирт. Однако достоверные аналитические данные, подтверждающие строение этого оксикетона, отсутствуют.

При действии соляной кислоты¹³ или нагревании с гидридом кальция²⁷ 3-метилциклопентанон превращается в ненасыщенный кетон (XIII):

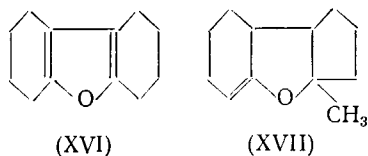


Нагреванием циклогептанона с фосфатом лития²⁶, *трет*-бутилатом калия⁷³ или гидроокисью калия⁹⁰ получают димерный продукт автоконденсации состава $C_{14}H_{22}O$, который представляет собой смесь 2-циклогептилиденциклогептанона (XIV) и 2- Δ' -циклогептенилциклогептанона (XV), т. к. в ИК-спектре обнаружены полосы поглощения с частотой 1720 и 1692 см^{-1} (см. стр. 1178).

2. Кислородсодержащие гетероциклические соединения

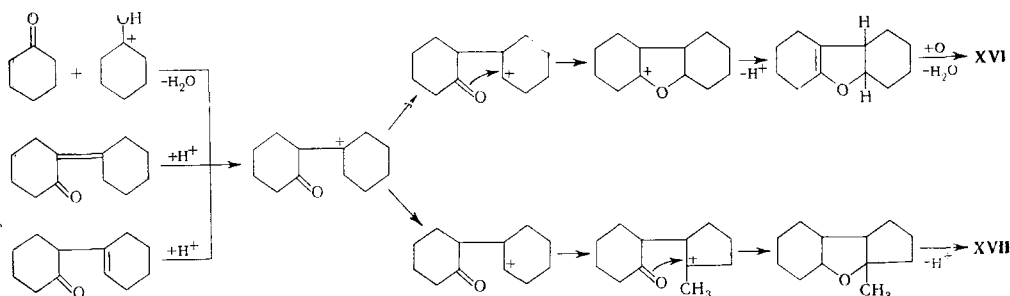
В 1964 г. Светозарский, Феллер, Самитов, Зильберман и Разуваев показали⁹⁰, что при автоконденсации циклогексанона могут образоваться соединения с кислородсодержащими гетероциклами.

Из продуктов взаимодействия циклогексанона, кетона⁹¹ (I) или жидкой смеси⁶⁶ кетонов (I) и (II) (продукт А) с большим количеством концентрированной серной кислоты в отсутствие растворителя⁹⁰ или в присутствии бензола⁶⁶ были выделены 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрибензофуран (XVI) и 2-метил-2,3-циклопентано-4,5-циклогексено-(Δ^5)-2,3,4,5-тетрагидрофуран (XVII):



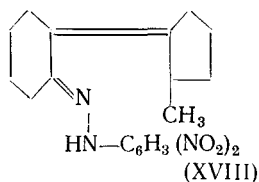
Замещенный тетрагидрофуран (XVII) и октагидродибензофуран (XVI) в небольших количествах образуются как побочные продукты в условиях бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима под влиянием олеума и при последующем контакте продукта перегруппировки с циклогексаном⁴. Соединение (XVI) в небольших количествах получают⁹² также при пропускании смеси α,β - и β,γ -ненасыщенных кетонов (I) и (II) над цинк-железным катализатором при 450°.

Образование соединений (XVI) и (XVII) в условиях автоконденсации циклогексанона под влиянием концентрированной серной кислоты можно объяснить следующей схемой^{90, 91}:



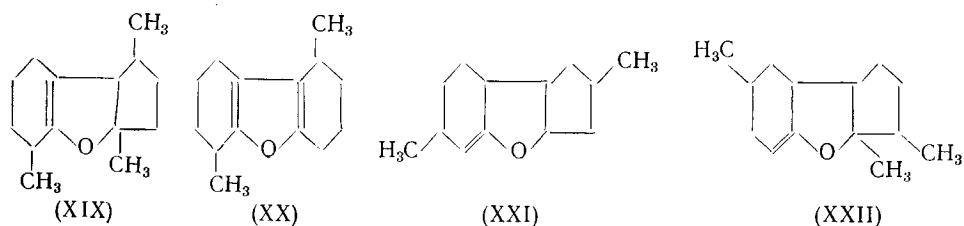
Окисляющим агентом в этой реакции, по-видимому, является серная кислота.

Соединение (XVII) при реакции с 2,4-динитрофенилгидразином образует⁹⁰ гидразон α,β -ненасыщенного кетона (XVIII):



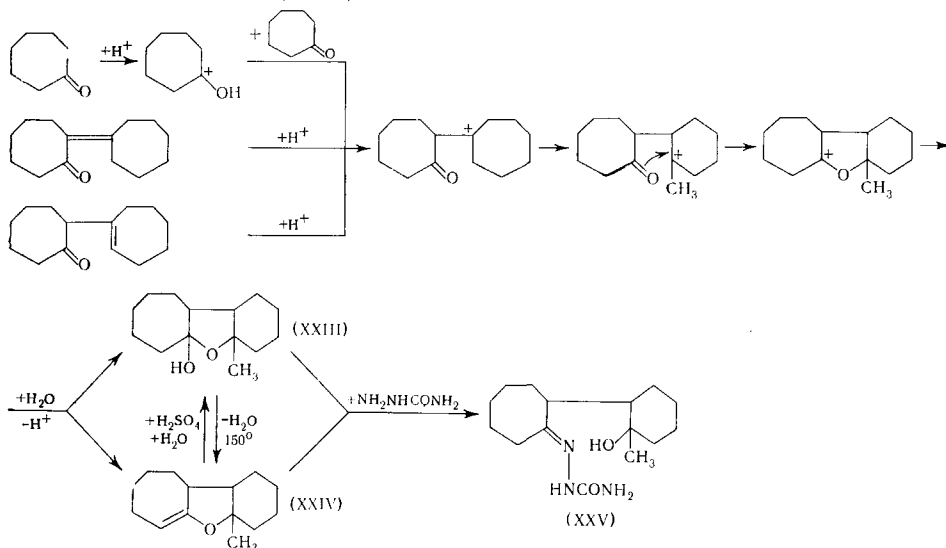
При попытке регенерировать из этого 2,4-динитрофенилгидразона (XVIII) соответствующий α,β -ненасыщенный кетон был выделен⁹⁰ лишь исходный замещенный тетрагидрофуран (ТГФ) (XVII). По-видимому, пространственное расположение групп в 2-(2-метилциклопентилиден)-циклогексаноне настолько невыгодно, что происходит легкое замыкание в более стабильное производное ТГФ (XVII). Неустойчивость этого кетона, по всей вероятности, связана с сильным взаимодействием карбонильной группы с метильной группой, следствием чего является значительная деформация π - π -сопряженной системы, приводящая к миграции двойной связи с одновременной циклизацией в замещенный ТГФ (XVII).

2-, 3- и 4-Метилциклогексаноны подвергаются аналогичным превращениям. Из продуктов реакции 2-метилциклогексанона с концентрированной серной кислотой были выделены⁶⁶ два соединения (XIX) и (XX), в то время как в случае 3-метилциклогексанона^{66, 91} и 4-метилциклогексанона⁶⁶ были получены только замещенные ТГФ (XXI) и (XXII) соответственно:



При стоянии *циклогептанона* или димерного продукта его автоконденсации с концентрированной серной кислотой⁹³ также происходит перегруппировка с внутримолекулярной циклизацией. Отличительной особенностью этой реакции является то, что наряду с жидким ненасыщенным производным ТГФ (XXIII), образуется твердый замещенный ТГФ (XXIV), не содержащий двойной связи, но имеющий ассоциированную гидроксильную группу.

Как видно из нижеприведенной схемы, соединения (XXIII) и (XXIV) взаимно превращаются друг в друга и с семикарбазидом дают один и тот же семикарбазон (XXV):



Следует отметить, что сужение одного из колец при автоконденсации циклогептанона может приводить к образованию не 6-членного цикла, как показано в схеме [соединения (XXIII) и (XXIV)], а 5-членного кольца⁹³. Для уточнения строения соединений (XXIII) и (XXIV) требуются дополнительные исследования.

Таким образом, общей реакцией для рассмотренных в данной главе циклоалканонов является автоконденсация с образованием димерных ненасыщенных карбонильных соединений, представляющих собой смеси кетонов с *эндо*- и *экзо*-положением двойной углерод-углеродной связи.

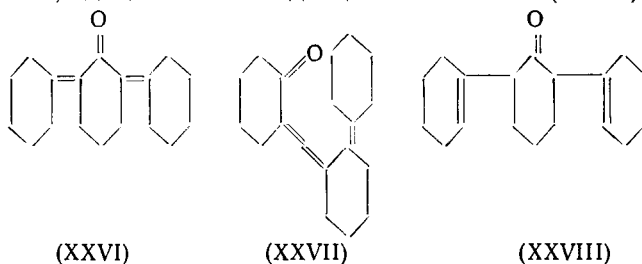
По-разному циклоалканоны ведут себя при взаимодействии с концентрированной серной кислотой: циклогексанон, 2-, 3-, 4-метилциклогексаноны и циклогептанон превращаются в производные ТГФ, в то время как цикlopentanон и 2-этилциклогексанон в эту реакцию не вступают⁶⁶. Инертность *циклопентанона*, по-видимому, связана с тем, что переход 5-членных циклов в 4-членные энергетически невыгоден. Из 2-этилциклогексанона продукт типа А также не был получен, что по-видимому, объясняется экранированием атома кислорода карбонильной группы этильной группой⁶⁶, находящейся в положении 2.

III. ТРИМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ АВТОКОНДЕНСАЦИИ

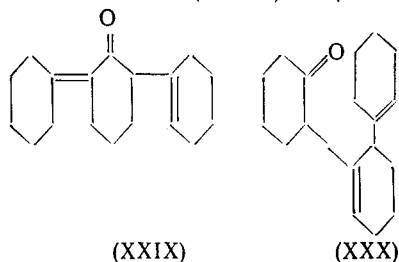
1. Кетоны

Еще Валлах¹³ в 1896 г. выделил из продуктов реакции *циклогексанона* с этилатом натрия нелетучее с водяным паром жидкое вещество, при стоянии застывающее в желтую кристаллическую массу. Валлах предположил, что это вещество представляет собой ненасыщенный кетон формулы $C_{18}H_{26}O$, образующийся при конденсации 3 молекул циклогексанона с выделением 2 молекул воды. Манних²¹ при нагревании циклогексанона в растворе метилового спирта с концентрированной серной кислотой получил жидкий продукт состава $C_{18}H_{26}O$ (Г), из которого даже после длительного стояния не удалось выделить какое-либо твердое соединение. Продукт Г был синтезирован также автоконденсацией циклогексанона под влиянием хлористого цинка²⁹, окиси алюминия³¹, тетраизопрيلاتа титана³⁸, ионообменных смол⁴⁰, 60%-ной серной кислоты⁹¹ и т. д.

В работах^{21, 31, 38} жидкий продукт Г представляли в виде ненасыщенного кетона — 2,6-дициклогексиденилциклогексанона (XXVI):



Тримерному продукту автоконденсации циклогексанона приписывали также строение $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ненасыщенного кетона²⁹ (XXVII), 2,61-дициклогексенилциклогексанона (XXVIII)¹⁶. Указывалось^{18, 36}, что продукт Г представляет собой смесь кетонов (XXVI) и (XXIX):



Из приведенных структур совершенно неприемлема структура (XXVII), так как такой кетон не может существовать из-за стерических препятствий⁹⁴. Остальные предположения также оказались неверными. Наиболее вероятна точка зрения авторов работ^{56, 95}, которые показали, что жидкий продукт Г является смесью кетонов (XXVIII) и (XXIX). В ИК-спектре этого продукта не обнаружена полоса при 1662 см^{-1} , которая была бы характерна для кетона (XXVI), но найдены полосы при 1716 (изолированная $C=O$ -группа) и 1685 см^{-1} ($C=C-O$ -группа).

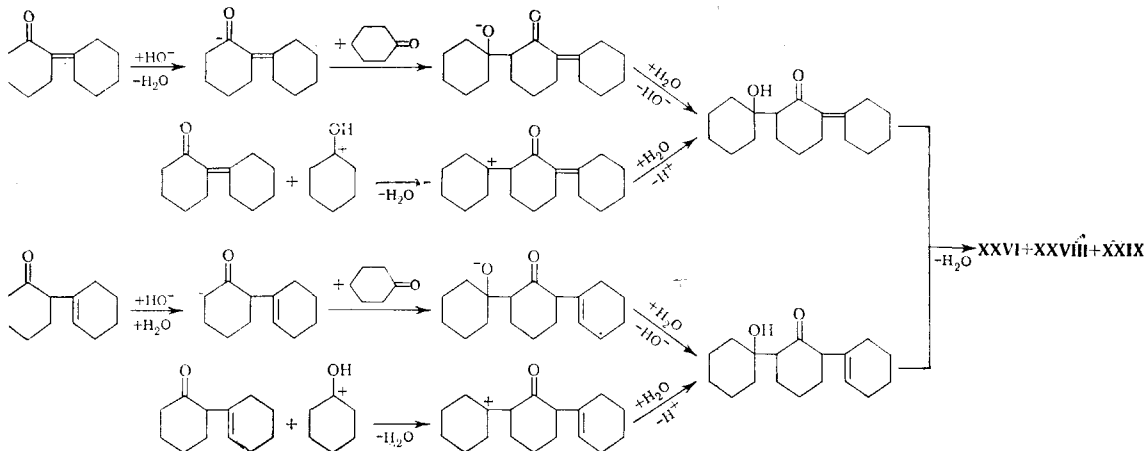
Дальнейшие исследования состава жидкого продукта Г, полученного кипячением циклогексанона в растворе толуола с гидроокисью натрия с непрерывным удалением образующейся воды, показали¹⁹, что он представляет собой смесь трех кетонов: *цис*-XXVIII (т. пл. 79°), *транс*-XXVIII

(бесцветная жидкость) и **XXIX** и содержит также очень небольшое количество кетона (**XXVI**).

Цис-изомер кетона (**XXVIII**) получен^{17, 18} в виде индивидуального твердого вещества и другими авторами. Следует отметить, что Млезива¹⁷, впервые выделивший этот кетон, ошибочно приписал ему строение (**XXX**). 2,6-Дициклогексилденциклогексанон (**XXVI**) с т. пл. 144,5—146,5° был синтезирован⁹⁵ отщеплением хлористого водорода от продукта присоединения хлористого водорода к жидкой смеси кетонов **Г** или к 2,6-дициклогексенилциклогексанону (**XXVIII**).

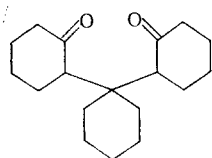
Жидкий тримерный продукт **Г** образуется^{17, 29} также при нагревании смеси циклогексанона и смеси димерных кетонов (**I**) и (**II**) или одного¹⁸ продукта **A** в присутствии конденсирующих агентов. Поэтому можно считать^{17, 29}, что при получении смеси тримерных кетонов **Г** непосредственно из циклогексанона промежуточными продуктами являются димерные кетоны (**I**) и (**II**). Образованию же продукта **Г** только из жидкой смеси¹⁸ кетонов (**I**) и (**II**) должно предшествовать гидролитическое расщепление последних⁹⁶.

Образование жидкой смеси тримерных кетонов при автоконденсации циклогексанона или конденсации его с жидким продуктом **A** можно представить следующими схемами:

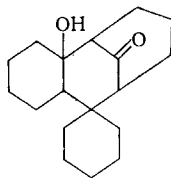


При взаимодействии 4-метилциклогексанона с триизобутилалюминием образуется смесь³⁶ тримерных продуктов автоконденсации, строение которых не изучалось.

Длительное стояние циклогексанона с метилатом натрия в метиловом спирте или нагревание его с гидроокисью натрия в метаноле приводит к образованию твердого (т. пл. 182°) продукта, которому приписывалось²⁰ строение (**XXXI**). Однако, в результате более подробных исследований показано⁹⁷, что первоначально образующийся 1,5-дикетон легко циклизуется и существует в виде тетрациклического оксикетона строения (**XXXII**):



(XXXI)

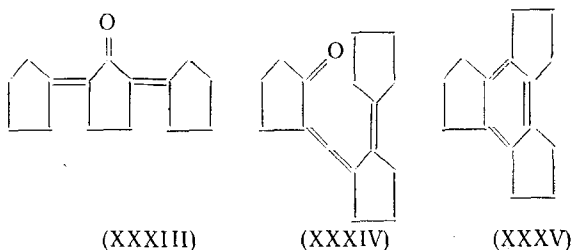


(XXXII)

При взаимодействии циклогексанона или жидкой смеси кетонов (I) и (II) с концентрированной серной кислотой в присутствии воды, метилового или *n*-бутилового спиртов образуется продукт автоконденсации шести молекул циклогексанона состава $C_{36}H_{52}O_2$, представляющий собой дикетон с тремя двойными связями, две из которых сопряжены с карбонильными группами, а одна — изолирована⁹⁸.

Циклопентанон. Нагреванием циклопентанона с гидроокисью калия^{16, 71, 75–77}, метилатом натрия или комплексом бутиллития с триметилбором⁷², трет.-бутилатом калия⁷³, *n*-бутилатом калия⁷⁴, триизобутилалюминием³⁶, при взаимодействии с этилатом натрия^{13, 70}, твердой гидроокисью натрия⁷⁸ или при пропускании паров циклопентанона над окисью алюминия^{75, 77} получают ненасыщенный тримерный продукт автоконденсации состава $C_{15}H_{20}O$ (Д) в виде окрашенного в желтый цвет твердого соединения^{56, 78} с т. пл. 83–84°.

Продукту Д приписывают строение 2,5-дициклопентилиденциклопентанона^{13, 16, 70–74, 78} (XXXIII). Предполагалось^{76, 77}, что продукт Д с т. пл. 83–84° представляет собой кетон со структурой (XXXIV). Однако в работах Майера⁷⁰ и Плешека⁷¹ эта точка зрения была опровергнута. При этом авторы работ^{70, 71} исходили из многих наблюдений, и в частности: а) полученный при восстановлении кетона (XXXIII) насыщенный кетон 2,5-дициклопентилциклопентанон не реагирует с бензальдегидом⁷⁰, в то время как продукт восстановления ненасыщенного кетона (XXXIV), у которого имеется активная метиленовая группа, вступал бы в реакцию с этим реагентом; б) нагревание кетона (XXXIII) с кислотами и щелочами не приводило к получению углеводорода 1,2,3,4,5,6-трициклотриметиленбензола (XXXV), который должен был образоваться в случае кетона со структурой (XXXIV):



В ИК-спектре 2,5-дициклопентилиденциклопентанона (XXXIII) имеется полоса при 1692 см^{-1} , а в УФ-спектре — максимум поглощения при $\lambda_{\text{макс}} = 300\text{ мик}$ ($\epsilon_{\text{макс}} = 20\,900$)⁵⁶.

Кетон (XXXIII) образуется⁷¹ также при нагревании ненасыщенного кетона (XI) с гидроокисью калия в толуоле за счет обратимой альдольной конденсации (гидролитического расщепления 2-циклопентилиденциклопентанона).

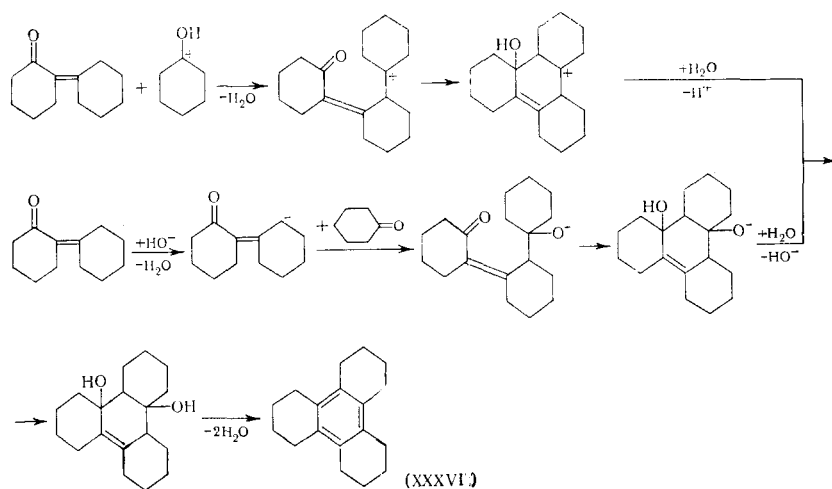
2. Углеводороды

Циклогексанон. При стоянии циклогексанона с концентрированной серной кислотой в метаноле⁹⁸ с 60%-ной серной кислотой⁹¹, нагревании циклогексанона с концентрированной серной кислотой¹⁷, *p*-толуолсульфокислотой¹⁸, хлористым цинком²⁹, полимерным дихлоргерманом³⁹, полифосфорной кислотой⁹⁹, активированным алюмосиликатом¹⁰⁰, окисью алюминия под давлением³¹ или нагреванием под давлением без каких-либо конденсирующих агентов²⁷, с окисью тория, со смесью окисей каль-

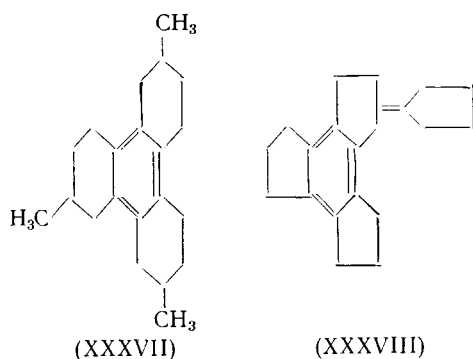
ция, алюминия и церия (или тория) ¹⁰¹ получают углеводород — 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-додекагидро-трифенилен (XXXVI) с выходом, не превышающим ¹⁰¹ 13%. Как побочный продукт этот углеводород, имеющий т. пл. 232°, образуется в реакции циклогексанона с уксусным ангидридом в нитрометане в присутствии хлорной кислоты ²³.

В работе ⁹⁶ показано, что додекагидротрифенилен (XXXVI) может быть получен с небольшим выходом нагреванием под давлением смеси димерных кетонов (I) и (II) с водным раствором гидроокиси калия. При этом образованию углеводорода (XXXVI), по-видимому, предшествует гидролитическое расщепление кетонов (I) и (II). Соединение (XXXVI) образуется также при нагревании смеси кетонов (I) и (II) с циклогексаноном в присутствии хлористого цинка ²⁹ или при стоянии смеси ненасыщенных кетонов (I) и (II) с серной кислотой в метаноле ⁹⁶.

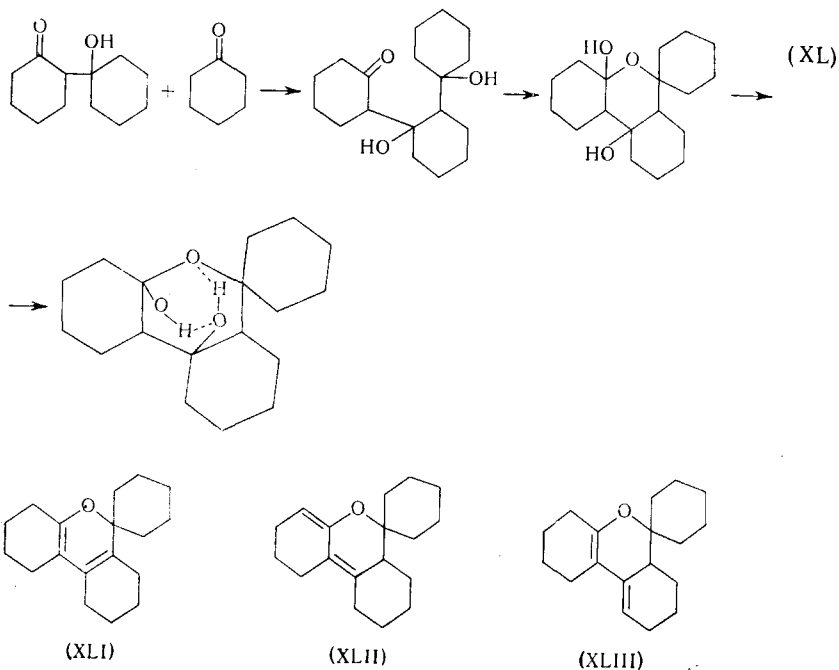
Как и при получении смеси тримерных кетонов (продукта Г), в синтезе додекагидротрифенилена (XXXVI) промежуточными продуктами, по-видимому, являются кетоны (I) и (II):

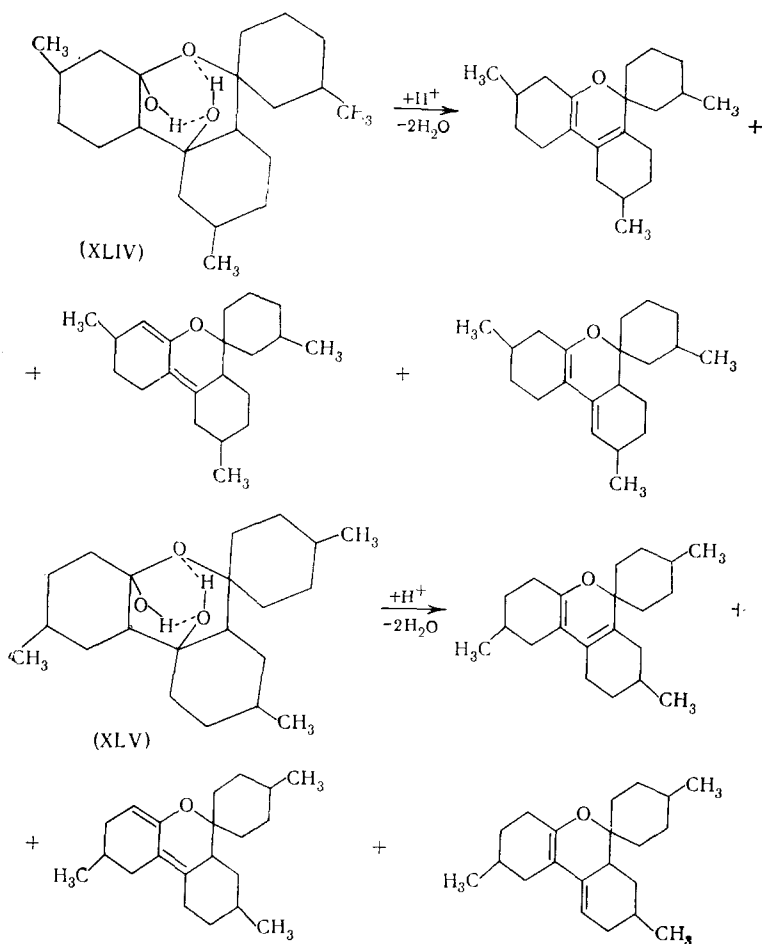


4-Метилциклогексанон при нагревании с серной кислотой в метаноле или со смесью окисей тория и алюминия превращается в 2,6,10-триметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-додекагидро-трифенилен (XXXVII) ¹⁰¹:



При пропускании хлористого водорода в циклопентанон ^{70, 71, 80}, нагревании последнего с гидроокисью калия ⁷⁶ или с концентрированной серной кислотой ⁸¹ получают 1,2,3,4,5,6-трициклотриметиленбензол (XXXV).





Соединение (XL), а также смесь (XLI), (XLII) и (XLIII) при нагревании с хорошим выходом дают додекагидротрифенилен (XXXVI).

Следует отметить, что первоначально⁹⁴ продукту, образующемуся при отщеплении двух молекул воды от соединения (XL), приписывалось строение $\alpha,\beta,\delta,\epsilon$ -ненасыщенного кетона, а не пирана (XLI) или дигидропиранов (XLII) и (XLIII).

Было показано⁷⁸, что при взаимодействии 3- и 4-метилциклогексанонов с твердой гидроокисью натрия образуются аналогичные тримерные продукты (XLIV) и (XLV). 2-Метилциклогексанон не подвергается тримеризации из-за стерических затруднений. Тримерные соединения (XLIV) и (XLV) в присутствии серной кислоты дегидратируются в соединения, которые при нагревании дают один и тот же углеводород — 2,6,10-триметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-додекагидро-трифенилен (XXXVII). По аналогии с продуктами, образующимися при реакции циклогексанона с гидроокисью натрия¹⁰², тримерные соединения (XLIV) и (XLV) также должны представлять собой внутренние циклические полуацетали, а продукты дегидратации их под влиянием серной кислоты — смеси соответствующих пиранов и дигидропиранов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Зильберман, Т. С. Ивчер, С. Б. Мейман, А. Е. Куликова, Е. М. Переплетчикова, Н. М. Тепляков, Нефтехимия, **2**, 110 (1962).
2. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ДАН **133**, 578 (1960).
3. Т. С. Ивчер, Е. М. Переплетчикова, Е. Н. Зильберман, Ж. прикл. химии, **35**, 634 (1962).
4. К. Л. Феллер, Е. Н. Кудрявцев, С. В. Светозарский, Тр. по химии и хим. технологии (Горький), **1964**, вып. 3, 500.
5. Е. Н. Зильберман, Хим. пром., **1964**, № 6, 8.
6. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, З. В. Попова, С. В. Светозарский, Д. М. Яновский, Авт. свид. СССР, 124413 (1959).
7. W. Dietrich, Пат. ФРГ 857960 (1952); С. А., **47**, 11240 (1953).
8. O. Stichnoth, Пат. ФРГ 922167 (1955); РЖХим., **1956**, 52108.
9. G. E. Bennet, Ам. пат. 2678881 (1954); С. А., **48**, 9011 (1954).
10. Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd. and Ihara Agricultural Chemicals Co., Ltd. Франц. пат. 1417099 (1965); С. А., **65**, 6218 (1966).
11. J. B. Dickey, H. W. Coover, Ам. пат. 2614961 (1952); С. А., **47**, 1327 (1953).
12. Y. Kubouchi, R. Oda, Bull. Inst. Phys. chem. Research, **22**, 98 (1943); С. А., **41**, 5749 (1947).
13. O. Wallach, Ber., **29**, 2955 (1896).
14. R. Cornubert, C. r., **184**, 1258 (1927); С., **1927**, II, 560.
15. N. Sugimoto, H. Kugita, T. Fujita, J. Pharm. Soc. Japan, **75**, 177 (1955); С. А., **50**, 1814 (1956).
16. J. Stanek, Chem. Listy, **46**, 110 (1952); С. А., **47**, 8024 (1953).
17. J. Mleziva, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **19**, 505 (1954).
18. J. Plesek, Там же, **21**, 375 (1956).
19. B. H. Bibo, Isomerisation and dehydrogenation of some autokondensation products of cyclohexanone, Dissertation, Delft, 1967.
20. С. В. Светозарский, К. Л. Феллер, Е. Н. Зильберман, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **8**, 113 (1963).
21. C. Mannich, Ber., **40**, 153 (1907).
22. H. Gault, L. Daltroff, J. Eck-Tridon, Bull. soc. chim. France, **12**, 952 (1945); С. А., **40**, 4031 (1946).
23. H. Burton, D. A. Munday, J. Chem. Soc., **1957**, 1718.
24. Ч. Д. Хёрд, Пиролиз соединений углерода, Ленинград, 1938, стр. 242.
25. W. Treibs, Ber., **61**, 683 (1928).
26. F. M. Scheidt, Ам. пат. 3256334 (1966); С. А., **65**, 8792 (1966).
27. F. Taboury, M. Godchot, C. r., **169**, 62 (1919); С., **1919**, 111, 709.
28. G. Vavon, Anziani, Herynk, Bull. soc. chim. France, **39**, 1138 (1926); С., **1926**, II, 2295.
29. K. Kunze, Ber., **59**, 2085 (1926).
30. A. Wolf, Пат. ФРГ 876237 (1953); С. А., **52**, 9226 (1958).
31. А. Д. Петров, ЖРФХО, **60**, 1435 (1928).
32. Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, В. Н. Шибяев, ДАН, **117**, 241 (1957).
33. H. G. Walker, J. J. Sanderson, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4109 (1953).
34. В. К. Кусков, Г. Н. Утенкова, ЖОХ, **29**, 4030 (1959).
35. J. Stanek, J. Zemlicka, Chem. Listy, **51**, 493 (1957); С. А., **51**, 10448 (1957).
36. Л. И. Захаркин, Л. П. Сорокина, И. М. Хорлина, ЖОХ, **31**, 3311 (1961).
37. Л. И. Захаркин, В. В. Копылов, Л. П. Сорокина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1194.
38. J. H. Naslam, Ам. пат. 2719863 (1955); С. А., **50**, 4217 (1956).
39. С. П. Колесников, Б. Л. Пельмуттер, О. М. Нефедов, ДАН, **180**, 112 (1968).
40. G. Durr, C. r., **236**, 1571 (1953).
41. N. B. Lorette, J. Org. Chem., **22**, 346 (1957).
42. M. J. Astle, M. L. Phipps, Там же, **24**, 56 (1959).
43. Д. Окада, Ю. Тэрада, J. Pharmac. Soc. Japan, **87**, 1404 (1967); РЖХим., **1968**, 16Ж154.
44. R. E. Mc Coy, A. W. Barker, R. S. Gohlke, J. Org. Chem., **22**, 1175 (1957).
45. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Ю. В. Салтыкова, В. В. Ершов, ЖОХ, **26**, 2925 (1956).
46. G. Magnus, R. Levine, J. Org. Chem., **22**, 270 (1957).
47. W. Hüchel, Ann., **487**, 99 (1930).
48. G. A. R. Kon, J. H. Nutland, J. Chem. Soc., **1926**, 3101.
49. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, Л. М. Фатеев, ЖОХ, **2**, 671 (1932).
50. O. Wallach, Ann., **381**, 95 (1911).
51. J. Reese, Ber., **75**, 384 (1942).

52. A. S. Dreiding, R. J. Pratt, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3717 (1953).
53. H. S. French, L. Wiley, Там же, **71**, 3702 (1949).
54. Ц. Н. Рогинская, С. В. Светозарский, А. И. Финкельштейн, Е. Н. Зильберман, ЖОХ, **28**, 2224 (1958).
55. В. И. Ганина, Т. С. Ивчер, Э. Г. Померанцева, Е. М. Переплетчикова, Е. Н. Зильберман, Зав. лаб., **30**, 541 (1964).
56. M. Hozak, P. Munk, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **24**, 3024 (1959).
57. E. Wenkert, S. K. Bhattacharya, E. M. Wilson, J. Chem. Soc., **1964**, 5617.
58. L. K. Evans, A. E. Gillam, Там же, **1941**, 815.
59. R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1123 (1941).
60. N. Mayer, G. E. Gantert, Пат. ФРГ 1085871 (1960); С. А., **56**, 4639 (1962).
61. W. Carothers, D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4074 (1932).
62. P. W. Sherwood, Erdöl und Kohle, **8**, 884 (1955).
63. J. Colonge, C. r., **196**, 1414 (1933); С. **1933**, II, 689.
64. D. Ivanoff, A. Spassoff, Bull. soc. chim. France, **2**, 1435 (1935); С., **1935**, II, 3899.
65. J. Plešek, P. Munk, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **22**, 1596 (1957).
66. К. Л. Феллер, С. В. Светозарский, Ю. Ю. Самитов, Е. Н. Зильберман, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1966**, 1958.
67. O. Wallach, Ber., **29**, 1595 (1896).
68. J. Plešek, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **21**, 902 (1956).
69. W. Hentzschel, J. Wislicenus, Ann., **275**, 313 (1893).
70. R. Mayer, Chem. Ber., **89**, 1443 (1956).
71. J. Plešek, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **21**, 368 (1956).
72. G. Hesse, M. Mauer, Ann., **658**, 21 (1962).
73. W. J. Rosenfelder, D. Ginsburg, J. Chem. Soc., **1954**, 2955.
74. Y. Poirier, L. Legrand, N. Lozach, Bull. soc. chim. France, **1966**, 1054.
75. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ЖРФХО, **62**, 1343 (1930).
76. И. Млезива, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **19**, 517 (1954).
77. O. B. Edgar, D. H. Johnson, J. Chem. Soc., **1958**, 3925.
78. С. В. Светозарский, Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, Г. С. Волков, ЖОХ, **30**, 2042 (1960).
79. M. Godchoi, F. Taboury, Bull. soc. chim. France, **13**, 16 (1913).
80. O. Wallach, Ber., **30**, 1094 (1897).
81. F. Petru, V. Galik, Chem. Listy, **51**, 2371 (1957); С. А., **52**, 6299 (1958).
82. Ю. К. Юрьев, Р. Я. Левина, М. И. Спектор, ЖОХ, **7**, 1581 (1937).
83. Ch. Courtot, V. Ouperoff, C. r., **191**, 416 (1930).
84. Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, **6**, 916 (1936).
85. А. Чичибабин, ЖРФХО, **45**, 184 (1913).
86. H. Meerwein, Ann., **405**, 155 (1914).
87. M. Quadrati-Khuda, A. K. Ray, J. Indian Chem. Soc., **16**, 525 (1939).
88. M. Mousseron, F. Winternitz, R. Grander, J. Claret, M. Tringuier, G. Combes, Bull. soc. chim. France, **1947**, 598.
89. J. M. Conia, J. P. Sandre, Там же, **1963**, 744.
90. С. В. Светозарский, К. Л. Феллер, Ю. Ю. Самитов, Е. Н. Зильберман, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 121.
91. К. Л. Феллер, Реакции алициклических кетонов с концентрированной серной кислотой, Канд. диссерт., Гос. ун-т, Горький, **1965**.
92. С. В. Светозарский, К. Л. Феллер, Е. Н. Зильберман, Г. А. Разуваев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 593 (1964).
93. К. Л. Феллер, С. В. Светозарский, Ю. Ю. Самитов, Е. Н. Зильберман, Г. А. Разуваев, Химия гетероцикл. соед., **1966**, 647.
94. С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **29**, 1454 (1959).
95. P. Munk, J. Plešek, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **22**, 1691 (1957).
96. P. Richter, J. Besta, Chem. Průmysl, **8**, 62 (1958); РЖХим., **1958**, 82553.
97. G. R. Pettit, E. G. Thomas, Chem. a. Ind., **1963**, 1758.
98. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, С. В. Светозарский, ДАН, **131**, 850 (1960).
99. P. M. G. Bavin, M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., **1955**, 4479.
100. Л. Я. Ларин, А. В. Фрост, ДАН, **59**, 1297 (1948).
101. C. S. Barker, R. G. Emmerson, J. D. Perian, J. Chem. Soc., **1958**, 1077.
102. Г. А. Разуваев, С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, К. Л. Феллер, Тр. по химии и хим. технологии (Горький), **1961**, вып. 3, 611.