

Т. И. Акимова, В. А. Каминский, И. В. Свистунова

ПРОИЗВОДНЫЕ КСАНТЕНА И *орто*-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕНОЛЫ –
ПРОДУКТЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
1,5-ДИКЕТОНОВ

При дегидрировании замещенных 1,5-дикетонов и их кетольных форм на катализаторе Pt/C при 280–320 °С получены производные ксантена и *орто*-замещенные фенолы.

Ключевые слова: 1,5-дикетоны, кетола, ксантены, ксантоны, *орто*-замещенные фенолы, каталитическое дегидрирование.

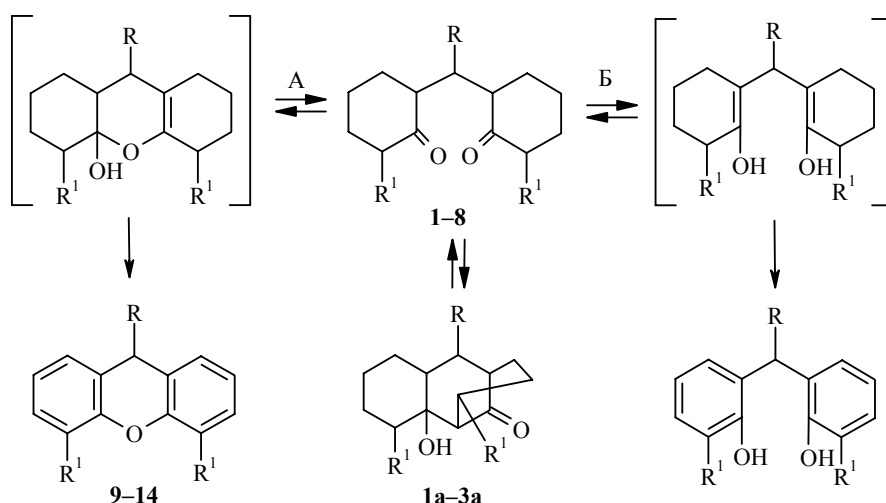
Дегидрирование 1,5-дикетонов с шестичленными циклами может рассматриваться как достаточно простой способ перехода к ароматическим соединениям – производным диарилметанов или ксантенов. В литературе по этому поводу известна одна работа [1], однако вопрос систематически не исследован.

Мы изучили каталитическое дегидрирование на катализаторе Pt/C дикетона **1** и его кетола **1a**, а также замещенных по метановому фрагменту кетола **2a**, **3a** и замещенных по α -CH₂-положению дикетонов **4–8**.

Дегидрирование проводили в герметически закрытой колбе, отвод от которой помещали в мерный цилиндр, наполненный водой. Это позволяло судить об интенсивности выделения водорода и его объеме при разных интервалах температур. Процесс вели при тех температурах, при которых наблюдалось активное выделение водорода без существенного осмоления реакционной смеси.

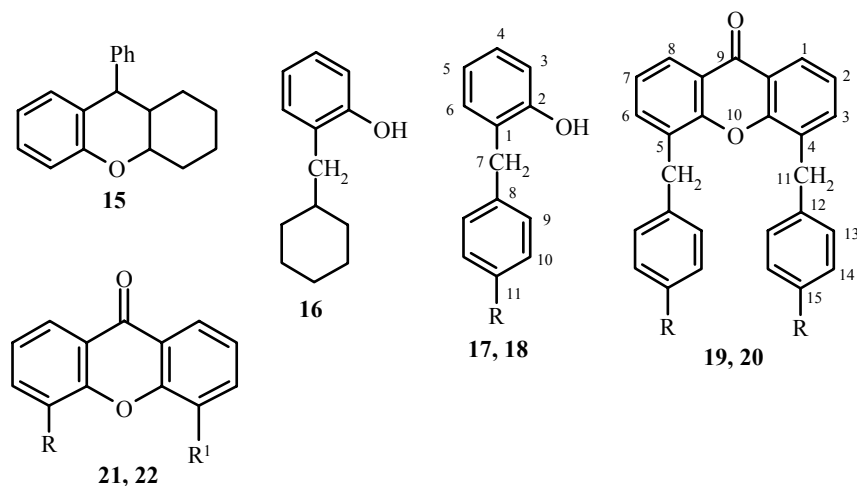
Теоретически дегидрирование 1,5-дикетонов может идти по двум направлениям: А – в сторону образования ксантена и его производных, Б – в сторону образования фенольных производных дифенилметана (бисфенолов). Опыт показал, что основными продуктами этой реакции являются производные ксантена и *орто*-замещенные фенолы, их соотношение зависит от структуры исходного соединения. Бисфенолы получены не были. Образование *орто*-замещенных фенолов является следствием либо ретро-михаэлевского распада исходных дикетонов, либо продуктом распада бисфенолов.

Влияние заместителя в метановом фрагменте на направление дегидрирования мы проследили на примере кетола **1a–3a**. При увеличении объема заместителя отмечено увеличение выхода ксантена. Так, из кетола **1a** получены ксантен **9** и фенол **17** приблизительно с одинаковыми выходами (32 и 35% соответственно), из кетола **2a** ксантен **10** выделен с выходом 65%, гидрирование кетола **3a** приводит практически к количественному выходу ксантеновых соединений **11** и **15**. Мы полагаем, что причиной этого является ранее описанное влияние объемного заместителя на превращение 1,5-дикетона в такую конформацию, при которой оказываются пространственно сближенными карбонильные группы, что облегчает дегидрирование по направлению А [2].



1, 1a, 4-9, 12-14 R = H; 2, 2a, 10 R = Me; 3, 3a, 11 R = Ph; 1-3, 1a-3a, 9-11 R¹ = H;
 4 R¹ = 1-циклогексил; 5 R¹ = циклогексилиден, 6 R¹ = 1-хлор-1-циклогексил,
 7 R¹ = PhCH=; 8 R¹ = *p*-MeOC₆H₄CH=; 12 R¹ = циклогексил; 13 R¹ = PhCH₂-;
 14 R¹ = *p*-MeOC₆H₄CH₂

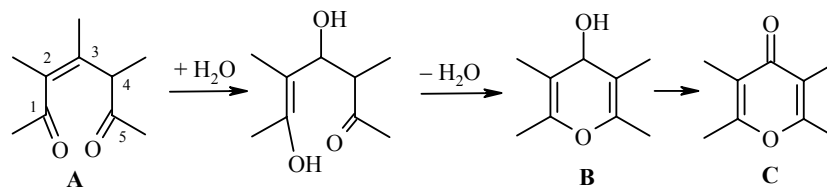
Дегидрирование дикетонов 4-6 дает один и тот же ксантен 12. Очевидно, хлоркетон 6 в условиях повышенной температуры дегидрохлорируется с образованием изомерной смеси кетонов 4, 5 [3] с последующей миграцией двойной связи (циклогексенильной и далее циклогексилиденовой) в циклогексаноновое кольцо и дегидрированием в соединение 12. Последнее при окислении хромовым ангидридом превращается в ксантон 22.



17, 19 R = H; 18, 20 R = *p*-MeO-; 21 R = H, R¹ = CH₂Ph; 22 R = R¹ = циклогексил

При дегидрировании арилиденкетонс 7, 8 наряду с ксантенами 13, 14 и фенолами 17, 18 в заметных количествах (до 14%) неожиданно получают ксантоны 19-21. Мы полагаем, что образование последних протекает путем присоединения воды, отщепляющейся в ходе реакции, к промежуточному фрагменту α,β-непредельного кетона А, возникающему при

дегидрировании положений 2 и 3 исходной 1,5-дикетонной структуры и стабилизированному арилиденовому фрагменту, с последующим вероятным образованием 4-гидрокси-4Н-пирановой структуры **B** и окончательным дегидрированием последней в ксантоновую структуру **C**.



В случае арилиденкетонов **7**, **8**, как и при дегидрировании α -циклоалкилдикетонов **4–6**, также происходит миграция экзо-двойной связи в карбонилсодержащий цикл, но вследствие повышенной устойчивости арилиденовой связи C=C миграция идет труднее и присоединение воды к интермедиату **A** становится конкурентоспособным.

Структуры соединений подтверждены данными ИК, масс, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров (табл. 1, 2), а также сравнением со спектрами известных веществ – ксантена и ксантона и данными [4].

Т а б л и ц а 1

Характеристики и ИК спектры соединений **12–16**, **18–22**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С *	ИК спектр, ν , cm^{-1}
		С	Н		
12	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}$	<u>86.39</u> 86.70	<u>8.40</u> 8.67	193–194	1586, 1480 (Ph); 1253, 1236, 1210 (C–O)
13	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$	<u>89.50</u> 89.36	<u>6.07</u> 5.95	95–96	1601, 1578, 1486, 1456 (Ar); 1265, 1117, 1094 (C–O)
14	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_3$	<u>82.46</u> 82.21	<u>6.16</u> 6.04	98–100	1610, 1584, 1510, 1456 (Ar); 1247, 1217, 1178, 1037 (C–O)
15	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$	<u>81.60</u> 81.81	<u>7.36</u> 7.57	110–112	1500, 1590, 1600 (Ph); 1260, 1190, 1120 (C–O)**
16	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	<u>82.34</u> 82.10	<u>9.25</u> 9.47	61–62	3620, 3480 (OH), 1610, 1590 (Ph); 1260, 1230, 1170 (C–O)**
18	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$	<u>78.50</u> 78.33	<u>6.54</u> 6.38	62–64	3354 (OH); 1608, 1594, 1508 (Ph); 1259, 1240, 1180, 1028 (C–O)
19	$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$	<u>86.41</u> 86.17	<u>5.48</u> 5.32	184–186	1660 (C=O); 1597, 1493 (Ph); 1215 (C–O)
20	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_4$	<u>79.98</u> 79.82	<u>5.67</u> 5.50	146–148	1657 (C=O); 1597, 1512 (Ar); 1248, 1216 (Ph–O)
21	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$	<u>83.78</u> 83.92	<u>5.13</u> 4.90	140–142	1656 (C=O); 1615, 1601 (Ph); 1224 (C–O)
22	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_2$	<u>83.17</u> 83.33	<u>8.39</u> 7.95	185–186	1659 (C=O); 1609, 1490 (Ph); 1240, 1213, 1147 (C–O)

* Растворитель для перекристаллизации: хлороформ (соединение **12**), этанол–бензол, 2:1 (соединение **13**), петролейный эфир (соединения **14**, **16**), этанол (соединения **15**, **20**, **22**), петролейный эфир–бензол, 5:1 (соединение **18**), бензол–петролейный эфир, 3:1 (соединение **19**), бензол–этанол, 2:1 (соединение **21**).

** В CCl_4 .

Масс-спектры и спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений 12–16, 18–22

Соединение	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.
12	346 [M^+] (100), 303 (6), 289 (10), 263 (56), 209 (20)	1.42–1.80 (20H, м, CH_2); 3.17* (2H, м, H-11); 3.96 (2H, с, H-9); 6.88 (6H, м, Ar)	26.46, 27.37, 28.80 ($\text{C}_{(9)}$); 33.36, 37.10; 120.8* (с, $\text{C}_{(8a)}$); 122.6* (д), 124.6* (д), 125.9* (д, $\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(3)}$); 135.0* (с, $\text{C}_{(4)}$); 149.4* (с, $\text{C}_{(4a)}$)
13	362 [M^+] (100), 284 (24), 271 (88), 239 (11), 178 (10), 165 (27), 142 (33), 91 (18)	4.01* (4H, с, H-11); 4.05 (2H, с, H-9); 6.90–7.25 (16H, м, Ar)	28.40 (т, $\text{C}_{(9)}$); 35.63* (т, $\text{C}_{(11)}$); 122.7 (д), 125.9 (д), 126.8 (д), 128.3 (д), 128.7 (д), 128.8 (д); 120.8* (с, $\text{C}_{(8a)}$); 128.5* (с, $\text{C}_{(12)}$); 140.4* (с, $\text{C}_{(4)}$); 149.9* (с, $\text{C}_{(4a)}$)
14	422 [M^+] (48), 315 (28), 271 (44), 221 (36), 207 (35), 195 (100), 194 (67), 182 (60), 168 (43), 115 (80), 91 (86)	3.77 (6H, с, OCH_3); 3.98* (4H, с, H-11); 4.05 (2H, с, H-9); Ar: 6.80* (4H, д, $J=9$, H-14); 6.94* (4H, д, $J=9$, H-13); 7.05 (6H, м)	28.60 (т, $\text{C}_{(9)}$); 34.90* (т, $\text{C}_{(11)}$); 55.20* (OCH_3); 113.8* (д, $\text{C}_{(14)}$); 122.6 (д), 126.6 (д), 128.7 (д), 129.6 (д); 120.8* (с, $\text{C}_{(8a)}$); 128.9* (с, $\text{C}_{(12)}$); 132.5* (с, $\text{C}_{(4)}$); 150.0* (с, $\text{C}_{(4a)}$); 160.0* (с, $\text{C}_{(15)}$)
15	264 [M^+] (64), 182 (77), 165 (33), 91 (11)	0.90–1.90 (8H, м, CH_2); 2.25 (1H, м, H-9a); 3.65 (1H, д, $J=10$, H-9); 3.85 (1H, т. д, $J=10$; $J=1$, H-4a); 6.60–7.40 (9H, Ar)	
16	190 [M^+] (35), 107 (100), 83 (40)	1.00–1.80 (11H, м, CH_2); 2.51 (2H, д, $J=7$, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$); 6.75–7.20 (4H, м, C_6H_5)	

18	214 [M ⁺] (100), 165 (8)	3.78 (3H, с, OCH ₃); 3.93 (2H, с, H-7); Ar: 6.83 (4H, м) и 7.15 (4H, м)	35.60 (т, C ₍₇₎); 55.30 (OCH ₃); 114.2 (д, C ₍₁₀₎); 115.8 (д, C ₍₃₎); 120.9 (д), 127.6 (д), 129.5 (д), 130.7 (д); 127.3 (с) и 131.8 (с, C ₍₁₎ , C ₍₈₎); 153.7 (с, C ₍₂₎); 158.2 (с, C ₍₁₁₎)
19	376 [M ⁺] (64), 298 (100), 269 (20), 255 (10), 239 (7), 165 (28), 149 (29), 91 (24)	4.21 (4H, с, 2(H-11)); 7.14–7.31 (12H, м, Ar); 7.48* (2H, д, д, J = 8; J = 1.8, H-3); 8.25* (2H, д, д, J = 8; J = 1.8, H-1)	35.45* (т, C ₍₁₁₎); 121.7 (с, C _(8a)); 130.0* (с, C ₍₄₎); 139.1* (с, C ₍₁₂₎); 153.8* (с, C _(4a)); 123.6 (д), 124.9 (д), 126.3 (д), 128.5 (д), 128.6 (д), 135.6 (д), 177.5 (с, C ₍₉₎)
20	436 [M ⁺] (29), 328 (63), 314 (43), 285 (35), 164, 152, 121, 91, 77 (100)	3.80 (6H, с, OCH ₃); 4.18* (4H, с, H-11); 6.80* (4H, д, д, J = 8, J = 1.8, H-14); 7.30* (2H, т, J = 8, H-2); 7.47* (2H, д, д, J = 8, J = 1.8, H-3); 8.25* (2H, д, д, J = 8, J = 1.8, H-1)	34.70* (т, C ₍₁₁₎); 55.20* (OCH ₃); 114.1* (д, C ₍₁₄₎); 123.5 (д), 124.9 (д), 129.5 (д), 135.4 (д); 121.8* (с, C _(8a)); 130.5* (с, C ₍₄₎); 131.3* (с, C ₍₁₂₎); 153.8* (с, C _(4a)); 158.2* (с, C ₍₁₅₎); 177.8 (с, C ₍₉₎)
21	286 [M ⁺] (100), 257 (9), 209 (8), 180 (13), 181 (13), 165 (8), 152 (10)	4.32 (2H, с, H-11); 7.25–7.41 (7H, м, Ar); 7.52 (2H, т, д, J = 8; J = 1.8); 7.72 (1H, т, д, J = 8, J = 1.8, H-6); 8.25 (1H, д, д, J = 8, J = 1.8, H-1); 8.35 (1H, д, д, J = 8, J = 1.8, H-8)	35.70 (т, C ₍₁₁₎); 117.9 (д, C ₍₅₎); 123.5 (д), 123.8 (д), 124.9 (д), 126.3 (д), 126.6 (д), 128.5 (д), 128.6 (д), 134.6 (д), 135.4 (д); 121.6 (с, C _(8a)); 121.9 (с, C _(9a)); 130.3 (с, C ₍₄₎); 139.4 (с, C ₍₁₂₎); 154.0 (с, C _(4a)); 155.9 (с, C _(10a)); 177.5 (с, C ₍₉₎)
22	360 [M ⁺] (100), 317 (23), 249 (15), 235 (15), 226 (26), 178 (5), 115 (5)	1.58 (10H, м, CH ₂); 1.98 (10H, м, CH ₂); 3.37 (2H, м, CH–C ₆ H ₅); 7.34 (2H, т, J = 8, 2(H-7)); 7.60 (2H, д, д, J = 8, J = 1.8, 3(H-6)); 8.20 (2H, д, д, J = 8, J = 1.8, 1(H-8))	26.22, 27.20, 37.30 (т, C ₍₁₁₎); 123.5 (д), 123.9 (д); 131.5* (д, C ₍₁₎); 121.3* (с, C _(9a)); 136.6* (с, C ₍₄₎); 153.2* (с, C _(4a)); 177.9 (с, C ₍₉₎)

* Значения сигналов протонов при симметричных атомах С в спектрах ЯМР ¹H и сигналы симметричных атомов С в спектрах ЯМР ¹³C.

Разделение смеси соединений **11** и **15**, имеющих практически одинаковые R_f и растворимость, но образующих кристаллы разной формы, было проведено путем отбора кристаллов по форме. Соотношение этих соединений в реакционной смеси установлено соотношением интенсивностей сигналов бензильных протонов Н-9 (синглетный сигнал у соединения **11** при 5.25 м. д. и дублетный сигнал при 3.65 м. д. у соединения **15**), что соответствовало соотношению соединений **11–15**, 6:1. *транс*-Сочленение гидрированных циклов в структуре соединения **15** следует из характера сигнала протона Н-4а, сдвинутого за счет соседства с гетероатомом в более слабое поле – триплет дублетов при 3.85 м. д. с $J = 10$ и $J = 1$ Гц.

ИК спектры соединений **19–22** имеют характерное для ксантонов поглощение карбонильной группы в области 1656–1660 см^{-1} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Spectrum BX-II (Perkin–Elmer) в КВг, масс-спектры – на приборе HP 5972 MSD/HP 5890 series II GC (Hewlett–Packard). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker AC-250 (250 и 62 МГц соответственно в CDCl_3), внутренний стандарт ТМС. Катализатор Pt/C готовили по методике, описанной в работе [5], содержание Pt составляет 8%.

Каталитическое дегидрирование соединений 1–8 (общая методика). Дикетон или кетол растирают с катализатором Pt/C в отношении 20:1 по массе для кетолов **1а–3а** и 10:1 для дикетонов **1**, **4–8**, переносят в колбу, отвод которой помещен в мерный цилиндр, заполненный водой и перевернутый вверх дном в кристаллизатор с водой. Колбу опускают в нагретую до 160 °С металлическую баню и повышают температуру, собирая выделяющийся газ в мерный цилиндр. Отмечено два интервала температур активного выделения газа: 1) 280–300 °С для соединений **1а–3а**, 240–280 °С для дикетонов **4–6**, 300–320 °С для дикетонов **7**, **8**; 2) 340–360 °С для всех соединений. В последнем случае процесс сопровождается сильным осмолением реакционной смеси, поэтому для всех соединений дегидрирование проводят в первом интервале температур, кроме дикетона **1** – для него исследован и второй интервал. Нагревание ведут до прекращения выделения водорода (2–4 ч), собирают обычно 60–80% газа от теоретически рассчитанного на соответствующий ксантен. После охлаждения реакционную смесь смешивают с хлороформом, катализатор отфильтровывают, фильтрат сушат MgSO_4 , растворитель отгоняют.

1. Полученный из 8 г (0.038 моль) кетона **1а** маслянистый остаток перегоняют в вакууме, получают 5.5 г дистиллята, т. кип. 105–120 °С (1 мм рт. ст.), кристаллизующегося при охлаждении. Дистиллят смешивают с 50 мл 10% водного раствора NaOH, нерастворившуюся кристаллическую часть отфильтровывают, промывают подкисленной водой, затем водой до pH 7 и 2 мл этанола. Получают 2.1 г (32%) ксанта **9**, т. пл. 99–100 °С (из этанола). Идентифицируют по R_f , ИК спектру и температуре плавления смешанной пробы с заведомым образцом ксанта. К щелочному фильтрату добавляют по каплям при интенсивном перемешивании 7 мл (0.05 моль) бензоилхлорида в течение 2 ч (контроль по ТСХ). Выпавшее масло экстрагируют эфиром (3 × 15 мл), экстракт промывают подкисленной водой, затем водой до pH 7, сушат MgSO_4 . После отгонки эфира остаток кристаллизуют из этанола, получают 3.9 г бензоата 2-бензилфенола, т. пл. 28 °С. Идентифицируют по ИК, масс-, ЯМР спектрам. Этому количеству соответствует 2.49 г (35%) **2-бензилфенола (17)**.

2. Из 8 г (0.036 моль) кетона **2а** получают 5.7 г дистиллята с т. кип. 96–101 °С (1 мм рт. ст.), не кристаллизующегося при охлаждении. При препаративном делении на пластинках с SiO_2 (100 : 250 мкм) в системе гексан – эфир, 2:1, получают 4.6 г (65%) **9-метилксантена (10)**, т. кип. 96–98 °С (1 мм рт. ст.). По данным [5], т. кип. 95–97 °С (0.3 мм рт. ст.). Строение подтверждено данными ИК и масс-спектров.

3. Из 5.5 г (0.0176 моль) кетона **3а** получают 4.4 г кристаллического остатка, представляющего собой смесь двух веществ с одинаковыми R_f (на пластинках Silufol в разных системах) и одинаковой растворимостью, но имеющих разную форму кристаллов – игольчатую и кубическую. Из спиртового раствора смеси после свободного упаривания

растворителя отбором кристаллов выделяют **9-фенилксантен (11)** (бесцветные кубы), т. пл. 144–145 °С (из этанола) (т. пл. 145 °С [5]) и **9-фенил-1,2,3,4,4а,9а-гексагидроксантен (15)** (бесцветные иглы). Соотношение соединений **11** и **15** 6:1 (согласно спектру ЯМР ¹H). В соответствии с этим выход ксантена **11** составляет 3.77 г (83%), соединения **15** – 0.63 г (14%).

4. Дегидрируют 6 г (0.028 моль) дикетона **1** при 340–360 °С, остаток (5.8 г) частично кристаллизуется, отфильтровывают 2.0 г (38%) ксантена **9**, оставшуюся часть делят на колонке с Al₂O₃ (нейтральная), элюируя сначала петролейным эфиром (70–100 °С), потом смесью петролейный эфир–эфир (или этилацетат), 50:1. Получают еще 1.4 г (26%) ксантена **9** (суммарный выход 65%) и 0.2 г (3.6%) **2-(циклогексилметил)фенола (16)**.

5. Остаток, полученный после дегидрирования 1 г (0.0027 моль) дикетона **6**, кристаллизуется. Отделяют 0.3 г (38.2%) **4,5-дициклогексилксантена (12)**.

6. Из 6.2 г (0.016 моль) дикетона **7** получают 5.8 г остатка, смешивают с 10 мл эфира, отфильтровывают 0.5 г **4,5-добензилксантона (19)**, а оставшуюся часть делят на колонке как в опыте 4, сорбент – силикагель. Получают 1.5 г (26%) **4,5-добензилксантена (13)**, 1.3 г (22%) **2-бензилфенола (17)**, 0.3 г ксантона **19** (суммарный выход 14%) и 0.3 г (7%) **4-бензилксантона (21)**.

Аналогично из 7.2 г (0.016 моль) дикетона **8** получают 1.6 г (24%) **4,5-ди(*n*-метоксибензил)ксантена (14)**, 1.4 г (20%) **2-(*n*-метоксибензил)фенола (18)** и 0.9 г (13%) **4,5-ди(*n*-метоксибензил)ксантона (20)**.

4,5-Дициклогексилксантон (22). К суспензии 0.8 г (0.0023 моль) ксантена **12** в 20 мл уксусной кислоты добавляют по каплям в течение 10 мин раствор 1.8 г (0.18 моль) оксида хрома(VI) в 2 мл воды с 4 мл уксусной кислоты. Смесь перемешивают 6 ч при 60 °С до исчезновения исходного ксантена (ТСХ), охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, получают 0.6 г (72%) соединения **22**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Parera, J. Pascual, *An. Quim. Real. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, **64**, 729 (1968); РЖХим, 18Ж221 (1970); 4Ж162 (1969).
2. Н. В. Вершинина, В. И. Высоцкий, Л. М. Еремеева, В. А. Каминский, М. Н. Тиличенко, *ХГС*, 1315 (1977).
3. Т. И. Акимова, М. Н. Тиличенко, *ЖОрХ*, **26**, 1249 (1990).
4. В. И. Глызин, Г. Г. Николаева, Т. Д. Даргаева, *Природные ксантоны*, Наука, Сиб. отд-ние, Новосибирск, 1968.
5. В. И. Исагулянц, Т. М. Егорова, *Химия нефти*, Химия, Москва, Ленинград, 1971.
6. *Dictionary of Organic Compounds*, Chapman and Hall, New York, London, Toronto, 1982.

Дальневосточный государственный
университет, Владивосток 690600,
Россия
e-mail: chem@deans.dvgu.ru

Поступило в редакцию 06.07.2000