

М. М. БАЦНЕЛЬСОН и М. С. КОНДАКОВА

**ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ НОРМАЛЬНЫХ КИСЛОТ С ДЛИННОЙ ЦЕПЬЮ, ЗАМЫКАЮЩЕЙСЯ ЦИКЛОГЕКСИЛОМ ИЛИ ЦИКЛОПЕНТИЛОМ**

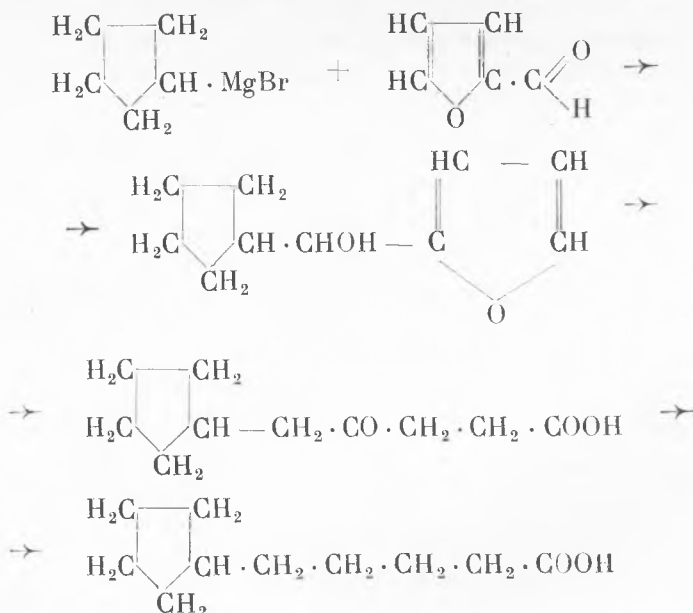
II. ЦИКЛОПЕНТИЛВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

(Представлено академиком А. Е. Фаворским 19 IX 1937)

Дальнейшие исследования в ряду нормальных кислот с длинной цепью, замыкающей циклопентилом или циклогексилом, привели нас к синтезу циклопентилвалериановой кислоты, и это исследование велось с целью изучения бактерицидного действия этой кислоты, которое может пролить некоторый свет на вопрос о связи химического строения этих кислот с их терапевтическим действием <sup>(1)</sup>.

Одновременно и этот синтез циклопентилвалериановой кислоты связан с работами, давно ведущимися в нашей лаборатории в области исследования природных нафтеновых (нефтяных) кислот. Изучение строения кислот, выделяемых из нефти, основывается прежде всего на сравнении их с кислотами, полученными синтетически путем реакций, не оставляющих сомнений в их строении.

Ход реакций синтеза циклопентилвалериановой кислоты следующий:



Циклопентилфурилкарбинол в спиртовом растворе с HCl как катализатор превращается в циклопентиллевулиновый эфир, и восстановлением последнего по Clemensen'у получается циклопентилвалериановая кислота. Из производных циклопентилвалериановой кислоты нами получены: метиловый эфир, хлорангидрид, амид и анилид. Кроме того нами определена растворимость кадмиевой соли при комнатной температуре (0.35%) этой кислоты. Изучение растворимости кадмиевых солей имеет большое значение, как мы это отметили в первом сообщении, для разработанного метода дробного осаждения кадмиевых солей, благодаря которому удается хорошо отделить первичные кислоты нефти от вторичных и третичных кислот. Изучение растворимости кадмиевых солей некоторых жирных и циклических кислот показало большую разницу растворимости солей первичных кислот, которые очень трудно растворимы в воде, как для жирных, так и для циклических кислот от значительно лучше растворимых солей кислот со вторичными и третичными радикалами. Растворимость кадмиевой соли циклопентилвалериановой кислоты гораздо меньше некоторых вторичных кислот циклопентанового ряда.

### ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ

#### Ц и к л о п е н т и л ф у р и л к а р б и н о л

К магнийбром-циклопентилу, приготовленному из 70 г циклопентилбромиды, 11.4 г магния и 150 см<sup>3</sup> абсолютного эфира, постепенно при охлаждении приливают 45.1 г свежеперегнанного фурфурола. По окончании реакции колба нагревается на водяной бане в течение 2—3 час. Затем при охлаждении содержимое колбы обрабатывается насыщенным раствором хлористого аммония до полного растворения твердого продукта реакции. Осадок отфильтровывается. Эфирный слой отделяется и высушивается безводным сернокислым натрием. После полной отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме при 8 мм давления. При этом получают следующие фракции:

I фракция: 50—107°, 28.2 г  
 II фракция: 107—116°, 21.1 г

Из II фракции, содержащей циклопентилфурилкарбинол, вторичной перегонкой выделен продукт с темп. кип. 114—116°, при 8 мм давления, представляющий бесцветную жидкость:

0.1212 г вещества: 0.3211 г CO<sub>2</sub>; 0.0913 г H<sub>2</sub>O  
 0.1416 г вещества: 0.3742 г CO<sub>2</sub>; 0.1068 г H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: C=72.29; H=8.43  
                   Найдено: C=72.27; H=8.43  
                   Найдено: C=72.07; H=8.13  
 Вес карбинола при 18°=1.1946 г  
   » воды           » 18°=1.1055 »  
   » карбинола   » 0°=1.2100 »  
   » воды           » 0°=1.1064 »  
 $d_{18/18}^{20} = 1.0806$ ;  $d_{4}^{20} = 1.0936$ .

#### Ц и к л о п е н т и л л е в у л и н о в ы й э ф и р

Смесь из 20.7 г циклопентилфурилкарбинола, 38 г абсолютного спирта и 3.4 г спиртового раствора HCl (4.75%) нагревалась 2 часа на водяной бане. После отгонки спирта в вакууме остаток растворялся в эфире, промывался раствором поташа и высушивался безводным сернокислым натрием. Эфир отгонялся, а остаток расфракционировывался в вакууме при 9 мм давления.

Получены следующие фракции:

I фракция: 110—130°, 2.7 г  
II фракция: 130—140°, 2.6 г  
III фракция: 140—147°, 7.7 г

Анализ III фракции: темп. кип. 140—147° при 9 мм, содержащей циклопентиллевулиновый эфир, дал следующие результаты:

0.1237 г вещества: 0.3093 г CO<sub>2</sub>; 0.1036 г H<sub>2</sub>O  
0.1019 г вещества: 0.2553 г CO<sub>2</sub>; 0.0841 г H<sub>2</sub>O  
C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено: C=67.92; H=9.43  
Найдено: C=68.49; H=9.37  
Найдено: C=68.33; H=9.23

### Циклопентиллевулиновая кислота

1 г циклопентиллевулинового эфира был омылен 5% соляной кислотой при кипячении в течение 4 час. Полученная кислота после перекристаллизации из петролейного эфира представляет собой белые иглы с темп. пл. 65°:

0.0857 г вещества: 0.2048 г CO<sub>2</sub>; 0.0687 г H<sub>2</sub>O  
0.0866 г вещества: 0.2076 г CO<sub>2</sub>; 0.0699 г H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено: C=65.21; H=8.69  
Найдено: C=65.17; H=8.97  
Найдено: C=65.38; H=9.03

### Циклопентилвалериановая кислота

Циклопентиллевулиновый эфир был восстановлен по Клеменсену: 6 г эфира нагревались с 40 г гранулированного цинка (предварительно обработанных 200 см<sup>3</sup> 5% раствора сулемы) и концентрированной HCl до почти полного растворения цинка. Продукт восстановления экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился безводным сернокислым натрием; эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 2.9 г кислоты, темп. кип. 145—150°, при 8 мм давления. Полученная циклопентилвалериановая кислота растворялась в щелочи, и щелочный раствор обрабатывался раствором марганцовокислого калия до появления фиолетового окрашивания. Избыток марганцовокислого калия разлагался бисульфатом, выделившаяся перекись марганца отфильтровывалась. По прибавлении кислоты к фильтрату выделенная циклопентилвалериановая кислота экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира остаток перегонялся при 9 мм давления.

Получено 2.4 г кислоты, темп. кип. 150—153°.

0.1087 г вещества: 0.2800 г CO<sub>2</sub>; 0.1052 г H<sub>2</sub>O  
0.1386 г вещества: 0.3562 г CO<sub>2</sub>; 0.1322 г H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: C=70.59; H=10.59  
Найдено: C=70.25; H=10.83  
Найдено: C=70.09; H=10.67  
Вес кислоты при 18°=1.0854 г  
» воды » 18°=1.1057 »  
 $d_{15/15}^{18}=0.9816$ .

Кислота представляет собой маслообразную жидкость, слегка желтоватую, с характерным запахом нефтяных кислот, закристаллизовывающаяся при охлаждении снегом; темп. пл. 41°.

### Метилловый эфир циклопентилвалериановой кислоты

Из серебряной соли был получен кипячением с иодистым метилом в абсолютном эфире метилловый эфир кислоты, кипящий при 118—119°, при 12 мм давления:

0.1492 г вещества: 0.3922 г CO<sub>2</sub>; 0.1463 г H<sub>2</sub>O  
 0.1386 г вещества: 0.3644 г CO<sub>2</sub>; 0.1260 г H<sub>2</sub>O  
 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: С=71.74; Н=10.87  
 Найдено: С=71.69; Н=10.97  
 Найдено: С=71.71; Н=10.98  
 Вес эфира при 16°=0.7839 г  
 » воды » 16°=0.8304 »  
 $d_{16/16}=0.9440$ .

### Хлорангидрид циклопентилвалериановой кислоты

Хлорангидрид кислоты был получен нагреванием циклопентилвалериановой кислоты с треххлористым фосфором на водяной бане в течение 3 час. Смесь разогналась в вакууме. Хлорангидрид перегонялся при 124°, при 12 мм.

### Амид циклопентилвалериановой кислоты

Амид кислоты был приготовлен пропусканьем газообразного аммиака в бензольный раствор хлорангидрида. После обработки водой бензольный слой отделялся, сушился безводной сернонатриевой солью, после чего бензол отгонялся. Остаток перекристаллизовывался из бензола. При этом амид перекристаллизовывался в виде блестящих иголок с темп. пл. 138°:

0.1284 г вещества: 9.05 см<sup>3</sup> N (23°, 761 мм)  
 C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON. Вычислено: N=8.28  
 Найдено: N=7.91

### Анирид циклопентилвалериановой кислоты

Анирид кислоты был получен кипячением на водяной бане бензольного раствора хлорангидрида с бензольным раствором анилина. После встряхивания с разбавленной соляной кислотой бензольный раствор анирида был отделен, высушен прокаленной сернонатриевой солью, и бензол был отогнан. Оставшееся желтое масло постепенно закристаллизовывается. После перекристаллизации из разбавленного спирта получим иглы с темп. пл. 81—81°.5:

0.0736 г вещества: 3.94 см<sup>3</sup> N (19°, 756 мм)  
 C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>ON. Вычислено: N=5.71  
 Найдено: N=6.09

### Кадмиевая соль циклопентилвалериановой кислоты

Кадмиевая соль кислоты была приготовлена настаиванием углекадмиевой соли с кислотой и водой в течение 3 дней, причем смесь время от времени встряхивалась. Затем раствор был отфильтрован от углекислого кадмия и выпаривался до появления кристаллов. В маточном растворе определено содержание кадмиевой соли выпариванием отвешенной пробы досуха и высушиванием остатка до постоянного веса:

0.7693 г раствора дают 0.0027 г Cd-соли;  
 0.5670 г раствора дают 0.0020 г Cd-соли.

Растворимость соли в 100 частях первого раствора=0.35.  
 Растворимость соли в 100 частях второго раствора=0.35.

Лаборатория по изучению и синтезу  
 растительных и животных продуктов.

Поступило  
 19 IX 1937.

Академия Наук СССР.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. М. Кацнельсон и Б. М. Дубинин, ДАН, IV, № 9 (1936).