

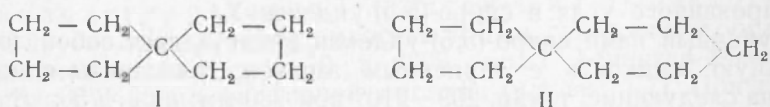
Академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Н. В. ЕЛАГИНА

СИНТЕЗ СПИРО-(5,5)-УНДЕКАНА

Область циклических углеводородов, содержащих четвертичный атом углерода в цикле, обследована мало. Методы синтеза углеводородов такого строения весьма ограничены, что делает их трудно доступными соединениями.

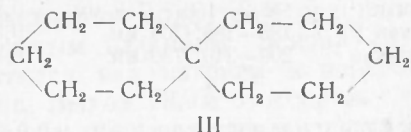
Нас давно интересует синтез углеводородов, содержащих четвертичный атом углерода, общий двум циклам (спиранов), и изучение их химических и физических свойств.

Ранее нами были синтезированы два представителя простейших спирановых углеводородов — спиро-(4,4)-нонан (¹) I и спиро-(4,5)-декан (^{2,3}) II:



и изучены их каталитические превращения в присутствии платинированного угля.

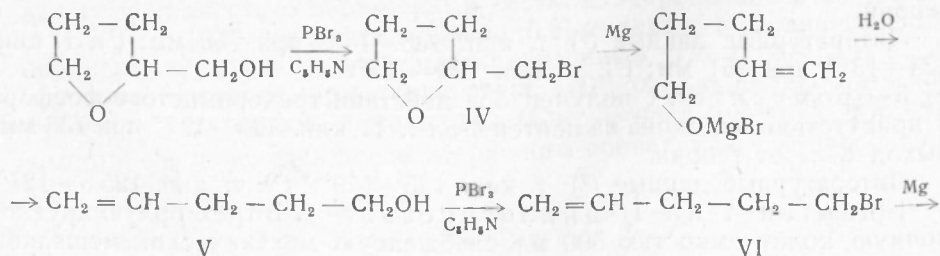
В настоящей работе мы сообщаем о синтезе следующего представителя пр остейших спирановых углеводородов — спиро-(5,5)-ундекана III

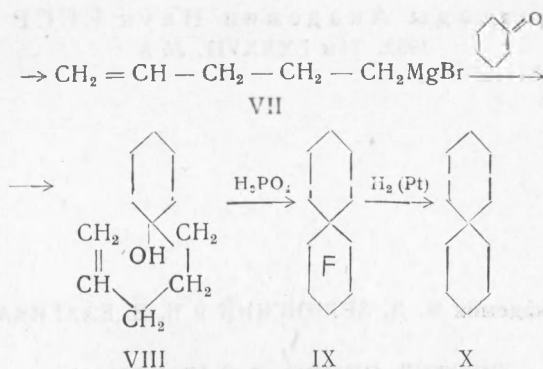


построенного из двух циклогексановых колец, связанных общим обоим циклам четвертичным атомом углерода.

Спиро-(5,5)-ундекан был синтезирован Норрисом (⁴) в 1926 г. Однако предложенный им метод синтеза этого углеводорода весьма сложен, а выход ряда промежуточных продуктов очень невелик.

Спиро-(5,5)-ундекан был синтезирован нами следующим путем.





Мы исходили из тетрагидрофурфурилбромида IV, полученного при действии трехбромистого фосфора в присутствии пиридина на тетрагидрофурфуриловый спирт. При взаимодействии бромида IV с магнием в среде эфира был получен пентен-4-ол-1 V, который действием трехбромистого фосфора в присутствии пиридина превращался в 5-бромпентен-1 VI. Конденсацией магниорганического соединения VII, приготовленного из магния и 5-бромпентена-1 VI, с циклогексаноном был получен третичный спирт — 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанол-1 VIII. При циклодегидратации спирта VIII при помощи фосфорной кислоты был получен неопределенный бициклический углеводород — спиро-(5,5)-ундецен IX (положение двойной связи не определялось). Спирос-(5,5)-ундецен IX подвергался каталитическому восстановлению в присутствии платинированного угля в спиро-(5,5)-ундекан X.

Полученный нами спиро-(5,5)-ундекан представляет собой довольно подвижную жидкость с терпеным запахом. Константы спиро-(5,5)-ундекана следующие: т. кип. 209—210° при 730 мм; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,8785; MR_D 48,80, вычислено для $C_{11}H_{20}$ 48,60.

Ниже мы приводим для сравнения физические свойства синтезированных нами спирановых углеводов.

	Т. кип.	d_4^{20}	n_D^{20}
Спиро-(4,4)-нонан ⁽¹⁾	156,2—156,7/748 мм	0,8631	1,4618
Спиро-(4,5)-декан ⁽²⁾	185—186°/769 мм	0,8766	1,4698
Спиро-(5,5)-ундекан	209—210°/730 мм	0,8785	1,4750

Экспериментальная часть

Тетрагидрофурфурилбромид получен действием трехбромистого фосфора в присутствии пиридина на тетрагидрофурфуриловый спирт. Т. кип. 70° при 22 мм; выход 70% от теории.

Литературные данные⁽⁵⁾: т. кип. 69—70° при 22 мм; ⁽⁶⁾: т. кип. 60—65° при 13 мм.

Пентен-4-ол-1 получен из тетрагидрофурфурилбромида и магния в среде сухого эфира. Т. кип. 137—138° при 752 мм; выход 56% от теории.

Литературные данные⁽⁶⁾: т. кип. 136—138° при 750 мм; ⁽⁷⁾: т. кип. 134—137° при 751 мм; ⁽⁸⁾: т. кип. 134—137°.

5-бромпентен-1 получен при действии трехбромистого фосфора в присутствии пиридина на пентен-4-ол-1. Т. кип. 125—127° при 733 мм; выход 67% от теории.

Литературные данные⁽⁷⁾: т. кип. 125—129°; ⁽⁹⁾: т. кип. 125,5—127°.

1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанол-1. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой

с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещалось 7,3 г (0,3 г-ат) магния в стружках и 60 мл абсолютного эфира. Включалась мешалка, и из капельной воронки медленно добавлялся раствор 44,7 г (0,3 мол.) 5-бромпентена-1 в 60 мл абсолютного эфира. Добавление 5-бромпентена-1 проводилось с такой скоростью, чтобы эфир слабо кипел, и продолжалось в течение 2 час. Для завершения реакции реакционная смесь кипятилась в течение 40 мин. на водяной бане.

К охлажденной льдом реакционной смеси по каплям добавлялся раствор 29,5 г (0,3 мол.) свежеперегнанного циклогексанона в 60 мл абсолютного эфира. Добавление кетона продолжалось в течение 1 часа. На следующий день продукт реакции разлагался при охлаждении льдом водным раствором хлористого аммония. Эфирный слой отделялся и водный слой экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные растворы промывались водой, 3% раствором соды, опять водой и высушивались над безводным сернокислым натрием. Эфир отгонялся и остаток фракционировался в вакууме.

Получено 31,2 г 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанола-1. Выход 61,8% от теории.

Константы 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанола-1 следующие: т. кип. 80° при 2 мм; n_D^{20} 1,4784; d_4^{20} 0,9160; MR_D 52,03, вычислено для $C_{11}H_{20}O$ F 51,86.

Найдено %: С 78,40; 78,38; Н 12,07; 11,98
 $C_{11}H_{20}O$. Вычислено %: С 78,51; Н 11,98

1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанол-1 представляет собой бесцветную густую жидкость с пряным запахом.

Циклодегидратация 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанола-1. В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещалось 10 г (0,06 мол.) 1-(пентен-4-ил-1)-циклогексанола-1 и 40 мл фосфорной кислоты (уд. вес 1,7). При смешении наблюдалось слабое разогревание реакционной смеси, которая приобретала при этом розовую окраску. Смесь нагревалась в течение 1½ час. на бане (фосфорная кислота), температура которой поддерживалась при 135—140°. Во время нагревания колба несколько раз встряхивалась. По охлаждении реакционная масса разбавлялась равным объемом воды и экстрагировалась легким бензином (т. кип. 30—80°). Раствор промывался водой, 5% раствором соды, еще раз водой и высушивался над сплавленным хлористым кальцием. Бензин отгонялся, а оставшийся углеводород кипятился над натрием и перегонялся. Получено 6,6 г спиро-(5,5)-ундецена. Выход 73,9% от теории.

Спиро-(5,5)-ундецен обладает следующими константами: т. кип. 211—212,5° при 743 мм; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,9037; MR_D 48,32, вычислено для $C_{11}H_{18}$ F 48,13.

Найдено %: С 87,93; 87,94; Н 12,05; 12,03
 $C_{11}H_{18}$. Вычислено %: С 87,92; Н 12,08

Спиро-(5,5)-ундецен представляет собой бесцветную довольно подвижную жидкость с характерным запахом неопределенного соединения.

Спиро-(5,5)-ундекан. Спиро-(5,5)-ундецен в количестве 18 г пропускался через трубку с платинированным углем (20% Pt) в сильном токе водорода при температуре 190° со скоростью 3—4 капли в минуту. Катализат имел показатель лучепреломления n_D^{22} 1,4747, который не изменился после вторичного проведения углеводорода над катализатором.

Катализат обрабатывался концентрированной серной кислотой, промывался водой, 2% раствором едкого натра и еще раз водой. Углеводород высушивался над сплавленным хлористым кальцием и перегонялся над натрием. Получено 15,2 г спиро-(5,5)-ундекана.

Константы спиро-(5,5)-ундекана следующие: $t_{\text{кип.}}$ 209—210° при 730 мм; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,8785; MR_D 48,80, вычислено для $C_{11}H_{20}$ 48,60.

Найдено %: С 86,87; 86,70; Н 13,24; 13,28
 $C_{11}H_{20}$. Вычислено %: С 86,76; Н 13,24

Спиро-(5,5)-ундекан представляет собой бесцветную жидкость с терпеным запахом.

Литературные данные (4): $t_{\text{кип.}}$ 208° при 777 мм; $d^{20,6}$ 0,8783; n_D 1,4731.

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина, ДАН, 49, 591 (1945). ² Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ЖРФХО, 61, 2245 (1929). ³ Н. Д. Зелинский, Н. В. Елагина, Уч. зап. МГУ, в. 151, кн. 8, 25 (1951). ⁴ W. S. G. P. Norris, J. Chem. Soc., 1926, 245. ⁵ Organic Synthesis, 23, 88 (1943). ⁶ R. Robinson, L. H. Smith, J. Chem. Soc., 1936, 195. ⁷ P. Gaubert, R. P. Linstead, H. N. Rydon, *ibid.*, 1937, 1971. ⁸ Organic Synthesis, 25, 84 (1945). ⁹ A. Iuvalla, Ber., 63, 1989 (1930).