



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88125 (13) C2
(51) МПК (2009)
C07C 23/00
C07C 17/16 (2009.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПОХІДНІ ПЕНТАЦИКЛО[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]УНДЕКАНУ ТА СПОСОБИ ЇХ ОДЕРЖАННЯ

1

2

(21) а200902902

(22) 27.03.2009

(24) 10.09.2009

(46) 10.09.2009, Бюл. № 17, 2009 р.

(72) ЛЕВАНДОВСЬКИЙ ІГОР АНАТОЛІЙОВИЧ,
ГАЙДАЙ ОЛЕКСАНДР ВАСИЛЬОВИЧ, ЧЕРЕНКО-
ВА ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА, ШУБІНА ТЕТЯНА
ЄВГЕНІВНА

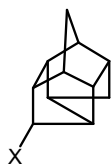
(73) ЛЕВАНДОВСЬКИЙ ІГОР АНАТОЛІЙОВИЧ,
ГАЙДАЙ ОЛЕКСАНДР ВАСИЛЬОВИЧ, ЧЕРЕНКО-
ВА ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА, ШУБІНА ТЕТЯНА
ЄВГЕНІВНА

(56) Тарасевич А. С. и др. Природа региоспецифи-
чности бромирования незамещенного пентацик-
ло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана // Теор. и экспе-
рим. химия. - 1991. - Т. 27, № 2. - С. 155-159

Kent G. J. et al. Syntheses and relative stability of
(D3)-trishomocubane

(Pentacyclo[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane), the
petacycloundecane stabilomer // J. Org. Chem. -
1977. - Vol. 42, No. 24. - P. 3852-3859

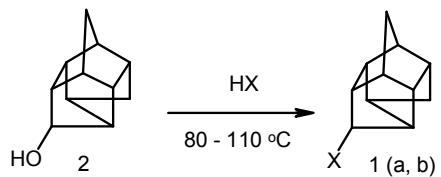
(57) 1. Похідні пентацикло
[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекану (I)



, (I)

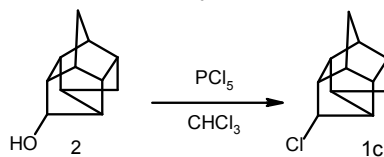
де X є Cl, Br, I.

2. Спосіб одержання пентацик-
ло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-йодиду (1a) або
пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-броміду
(1b), який відрізняється тим, що пентациклоунде-
канол (2) піддають взаємодії відповідно з концент-
рованими йодистоводновою або бромистоводно-
вою кислотами протягом 1-2 годин при відповідних
умовах:

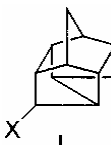


де X = I (1a) або X = Br (1b).

3. Спосіб одержання пентацик-
ло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-хлориду (1c), який
відрізняється тим, що пентацик-
ло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-ол (2) піддають
взаємодії з п'ятихлористим фосфором у хлорофо-
рмі при температурі його кипіння:



Винахід стосується органічної хімії, а саме мо-
нопохідних пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекану,
заміщених у положення 4 формули (I),



де X є Cl, Br, I

а також способів одержання сполук формули
(I).

Монопохідні пентацикло
[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекану, а саме його йодид та
інші галогеніди є важливими пекурсорами до пен-
тацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-карбонової
кислоти та ряду біологічно-активних амінів з ліпо-
фільним каркасним замісником.

Найбільш близьким до винаходу може бути
отримання пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-
4-карбонової кислоти через радикальну реакцію
заміщення між пентацик-

(13) C2

(11) 88125

(19) UA

ло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундеканом та оксалілхлридом [А.Е. Петренко, А.М. Александров, А.Е. Сорочинс-

кий, В.П. Кухарь Журн. орг. хим., 1987,19, 2248]. (Схема 1).

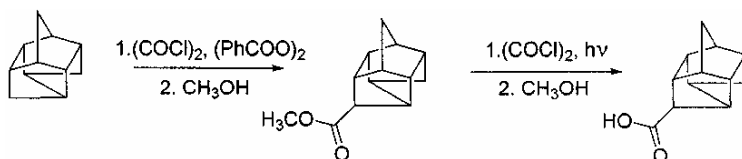


Схема 1. Отримання пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-карбонової кислоти

Але отримання самого пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекану проблематичне та ускладнено побічним утворенням в суміші вуглеводнів загального складу C₁₁H₁₆, від яких дуже важко позбавитися. [Kent, G. J.; Godleski, S. A.; Osawa, E.; Schleyer, P. von R. J. Org. Chem. 1977, 42, 3852].

Винахід полягає у перетворенні пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-олу (2), отримання якого було описане [Kent, G. J.; Godleski, S. A.; Osawa, E.; Schleyer, P. von R. J. Org. Chem. 1977, 42, 3852]. Із пентациклоундеканола отримують йодид, чи бромід взаємодією його з концентрованою йодистоводновою кислотою, або із сумішшю йодистого калію та поліфосфорної кислоти чи, відповідно, бромисто-водневої кислоти при температурі близько 80-110°C протягом 1-2-х годин при відповідних умовах, контролюючи ступінь проходження реакції за допомогою тонкошарової хроматографії. (Схема 2).

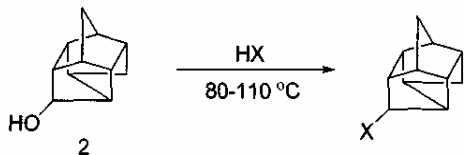


Схема 2. Отримання 4-галогенпохідних пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекану

Пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-хлорид отримують взаємодією спирту (2) з п'ятихлористим фосфором у хлороформі при температурі його кипіння.

Пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-йодид,

пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-хлорид та

пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-бромід до цього часу були невідомими сполуками і отримані авторами вперше.

Приклад 1.

Пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-йодид

У круглодонну колбу місткістю 25мл, обладнану магнітної мішалкою та зворотнім холодильником завантажують 2г пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-олу та доливають

10мл свіжоперегнаної йодистоводнової кислоти. Нагрівають та витримують реакційну суміш при перемішуванні та температурі 100°C протягом 4-х годин.

Після охолодження реакційну масу, темно-коричневого кольору виливають у воду та екстрагують 4 рази по 20мл хлористим метиленом. Метиленовий шар промивають розчином лугу до слабколужного середовища та розчином сульфату натрію. Після цього органічний шар промивають 40мл води сушать над безводним сульфатом натрію та випаровують на роторі. Отримують 2,3г (68,5%) йодопентациклоундекану у вигляді в'язкої рідини від жовтого до коричневого кольору. Очищають йодид на хроматографічній колонці з Al₂O₃, елюент - гексан. Після випарювання елюенту отримують йодид у вигляді білої рідини, що кристалізується з часом т. пл. 33-35°C. ПМР (CDCl₃): δ 1,25-1,55 (m 4H); δ 1,93 (br m 1H); δ 2,06-2,12 (m 3H); δ 2,25 (br s 1H); δ 2,39 (br d 2H); δ 2,81 (s 1H); 3,97 (s 1H).

¹³C ЯМР δ_C 32.0 (C₇), 32.8 (C₄), 33.6 (C₁₁), 40.8 (C₂), 41.3 (C₉), 46.2 (C₁₀), 47.8 (C₆), 49.1 (C₈), 49.7 (C₁), 54.6 (C₅), 57.5 (C₃).

Приклад 2.

Пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}] ундекан-4-хлорид

У кругло донну колбу місткістю 50мл, обладнану магнітної мішалкою та зворотнім холодильником завантажують 3г пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{9,10}.0^{5,9}]ундекан-4-олу та доливають 25мл перегнаного хлороформу то додають 4г п'ятихлористого фосфору. Кип'ятять реакційну суміш протягом 24-х годин. Після охолодження реакційну масу виливають на лід та відділяють органічний шар водний шар екстрагують двічі по 15мл хлороформу. Об'єднані органічні шари промивають двічі по 20мл води, хлороформний розчин сушать над безводним сульфатом натрію та випарюють. Отриману маслянисту рідину очищують хроматографією на колонці з Al₂O₃ елюент - гексан. Отримують 2,5г (74,8%) хлориду у вигляді білих дрібних кристалів

ПМР (CDCl₃): δ 1,31-1,49 (m 4H); δ 2,0 (br m 1H); δ 2,10-2,25 (m 6H); δ 2,75 (s 1H); δ 4.13 (s 1H).

¹³C ЯМР (CDCl₃) δ_C 32.5, 33.7, 41.0, 41.8, 44.5, 45.6, 47.5, 48.1, 53.5, 55.3, 63.9.