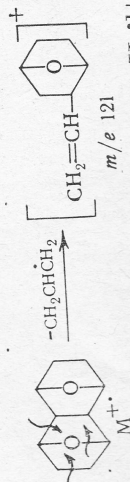


Масс-спектры исследованных соединений

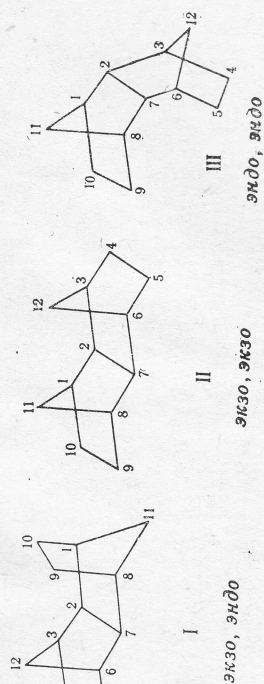
m/e	Относительные интенсивности (I/I _{макс})×100					m/e	Относительные интенсивности (I/I _{макс})×100				
	I	II	V-VI	XIV	XV		I	II	V-VI	XIV	XV
27	4,2	11,1	—	—	30,6	99	7,86	13,3	—	—	—
28	5,0	4,4	—	16,0	—	97	—	—	—	4,1	2,8
29	5,4	7,1	—	58,0	58,0	102	—	—	—	1,7	1,4
39	17,2	20,0	—	76,0	74,5	103	1,4	1,70	—	5,5	6,7
40	4,3	3,71	—	16,7	13,9	104	1,2	1,0	—	3,8	6,4
41	25,7	32,6	—	100	100	105	7,5	1,0	16,4	17,2	21,0
42	2,9	3,7	—	18,1	12,8	106	4,6	5,2	—	9,5	9,8
43	4,3	5,2	—	12,4	9,1	107	5,0	5,9	14,8	14,3	18,1
50	0,9	1,3	—	6,18	4,65	108	12,9	25,2	14,8	16,8	18,3
51	4,3	4,5	—	15,7	10,5	109	1,4	1,5	27,0	22,8	50,0
52	3,6	2,9	—	10,5	10,5	115	1,2	0,7	—	4,8	5,1
53	7,8	11,8	—	31,0	33,8	116	1,8	2,2	—	1,2	1,4
54	2,9	2,8	—	14,3	16,2	117	0,8	0,8	—	9,0	7,7
55	10,0	11,1	—	27,4	23,2	118	9,3	14,8	—	2,9	2,8
56	2,1	2,2	—	4,53	4,42	119	6,1	8,9	—	10,3	12,8
57	2,7	4,5	—	4,5	4,42	120	100	50,8	—	12,4	6,0
62	—	1,9	—	5,5	—	121	10,2	6,3	—	6,8	3,5
63	1,5	1,02	—	2,1	4,9	122	—	1,2	—	11,9	2,8
64	0,9	1,02	—	2,1	2,1	123	0,7	0,4	—	2,9	3,1
65	10,0	12,6	—	23,8	20,0	131	0,7	0,7	—	2,6	1,4
66	45,0	59,2	—	47,6	37,2	132	11,4	28,2	—	23,4	15,1
67	49,0	66,6	—	78,5	83,6	133	25,0	27,4	—	34,4	12,8
68	7,15	5,2	—	15,7	14,0	134	5,0	22,2	32,4	35,7	61,5
69	2,19	2,6	—	6,18	7,7	135	—	—	31,6	—	7,7
75	17,8	17,1	—	—	2,3	136	5,7	4,5	—	3,1	3,1
77	7,1	11,1	34,4	42,8	42,5	137	—	0,5	—	—	1,2
78	41,5	51,1	72,0	83,4	22,1	145	—	—	—	2,1	2,3
79	45,7	100,0	56,0	63,0	83,7	146	2,9	—	—	5,5	3,5
80	11,4	17,0	—	28,6	45,5	147	0,7	4,8	—	12,8	11,4
81	1,78	2,2	—	5,24	29,3	148	—	0,7	24,4	22,9	19,0
82	1,07	0,4	—	1,42	3,72	149	—	1,8	—	3,8	3,0
83	—	—	—	—	2,6	159	0,3	—	—	0,7	0,6
84	—	—	—	—	—	160	0,3	—	—	0,5	0,2
89	—	—	—	—	—	161	1,3	—	7,6	7,4	37,2
90	22,2	33,0	—	2,8	2,3	162	22,1	0,9	—	1,2	0,4
91	12,2	17,0	—	1,4	0,5	163	3,2	—	—	—	—
92	26,4	28,9	—	52,4	45,3	164	0,3	—	—	—	—
93	16,4	20,0	—	16,9	17,0	176	—	—	—	—	—
94	78,5	91,2	—	38,1	36,1	177	—	—	—	—	—
95	—	—	—	14,3	15,8	—	—	—	—	—	—
				40,5	15,3						

Ранее нами было найдено [6], что наличие норборнанового ядра в молекуле обуславливает интенсивное элиминирование группы атомов $\text{ICH}_2\text{CHNCH}_2$ из молекулярного иона. По-видимому, эта реакция в случае соединений I и II протекает по механизму



В масс-спектре соединения I пик иона $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5]^+$ с m/e 121 гораздо интенсивнее по сравнению с тем же пиком в масс-спектре II (табл. 1). Это объясняется тем, что выход иона с m/e 121 обусловлен независимым участием обоих норборнановых ядер I в данной реакции.

адицикло[6.2.1.0^{2,3}.1^{3,6}] додекан. Теоретически для этого углеводородно можно существование трех пространственных изомеров (диастере- (I—III))

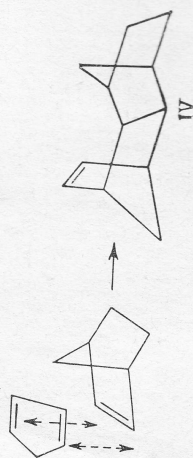


агравляемая углеводородная система представляет собой два борванных норборнановых фрагмента. В номенклатуре, применя- описания этих систем, первая приставка (*эндо* или *экзо*) определяет ио циклопентанового кольца, примыкающего к левому норборна- фрагменту (общие атомы углерода C_2 и C_7), а вторая приставка к циклопентановому кольцу, соединенному с правым фрагмен- орнана.

одород I был получен гидрированием продукта конденсации (IV) екул циклопентадиена и этилена [4] и имел т. кип. 115—119° т. ст.; $n_D^{27} = 1,5129$. Чистота полученного углеводорода близка

е работ [4, 5] установлено, что реакции присоединения по двой- в системах бицикло[2.2.1]гептена являются строго стереоспе- ми, так как присоединение второй молекулы циклопентадиена т со стороны *эндо*-метиленового мостика, т. е. в *экзо*-положение. еляет строение получающегося аддукта, и, следовательно, про- гидрирования [5].

Схема 1



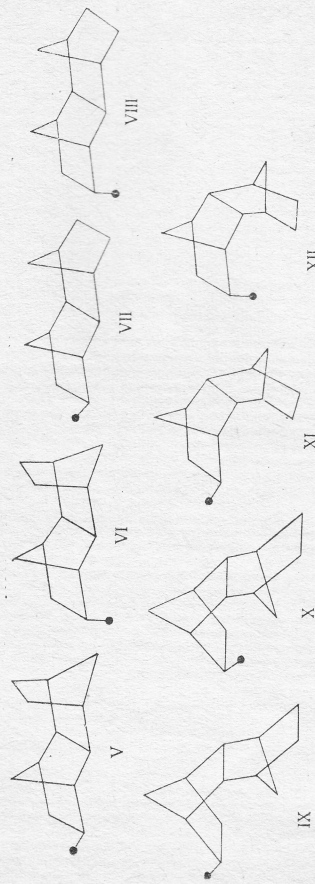
рение моделей изомеров I—III приводит к заключению о суще- между ними значительных энергетических различий. Самым является II изомер, *экзо,экзо*, в то время как I и, особенно, стойчивы из-за наличия значительно большего взаимодействия $\text{C}_{(12)}$ и $\text{C}_{(9),(10)}$ для I и у $\text{C}_{(9),(10)}$ и $\text{C}_{(4),(5)}$ для III.

ие в системе $\text{I} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ удалось определить только при по- истого алюминия, так как в присутствии платинированного ый углеводород I не претерпевал изменений; в то же время ем бромистого алюминия углеводород почти полностью пре- изомер II. При 298° К равновесная смесь состояла из 91% II човесие достигалось также со стороны изомера II, который вы- омеризата препаративной ГЖХ.

между углеводородами II и I обнаруживается и в их масс- ктры получены на приборе LKB-2091 при ионизирующем на- 0 эВ, токе эмиссии катода 50 мкА, температуре ионизацион- 200° С.

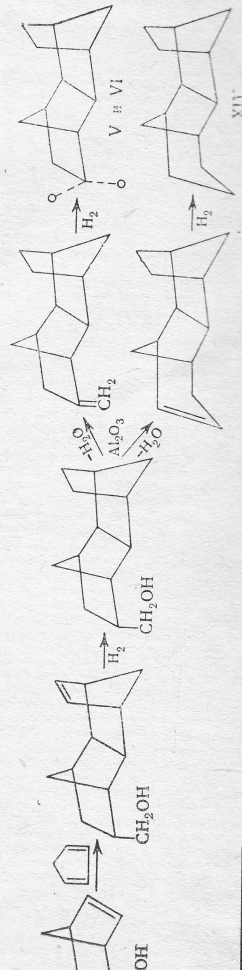
В случае соединения II близкое пространственное расположение двух метиленовых мостиков в некоторой степени меняет направление распада M^+ -иона в сторону преимущественного образования фрагментов в области более низких массовых чисел, имеющих m/e 95, 80, 67 (табл. 1). Различие структур I и II сказывается и на интенсивности пиков группы $[M - C_2H_3]^+$, где $x = 3, 4, 5$. В масс-спектре изомера I наиболее интенсивен пик иона $[M - C_2H_4]^+$ (табл. 1) с m/e 134, что соответствует элиминированию этанового моста из M^+ -иона I в виде нейтральной молекулы этилена. Однако в масс-спектре соединения II появляются пики ионов $[M - CH_2CH_3]^+$ с m/e 133 и $[M - C_2H_3]^+$ с m/e 135, соизмеримые по интенсивности с пиком иона $[M - C_2H_4]^+$. Вероятно, это обстоятельство также обусловлено близким пространственным расположением метиленовых групп.

Окончательно строение углеводорода II подтверждено методом ЯМР на ядрах ^{13}C . В отличие от I и III структура углеводорода II более симметрична и имеет только четыре неэквивалентных атома углерода. Спектр ЯМР ^{13}C наиболее устойчивого эписмера состоял из четырех линий, что и явилось окончательной идентификацией * пространственного изомера II. 4-Метилтетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекан. Углеводород имеет восемь пространственных изомеров, различающихся расположением как норборановых фрагментов, так и метильной группы



В номенклатуре этих соединений приставками *эндо* и *экзо* будем обозначать только ориентацию норборановых фрагментов, аналогично обозначению углеводородов I—III. Во избежание путаницы, расположение метильного заместителя обозначим приставками *цис* и *транс*, причем одинаковая ориентация заместителя с ближайшим угловым атомом водорода определяется приставкой *транс*. Например, углеводород V будет назван *транс-4-метилтетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекан, экзо, эндо*. Углеводороды, имеющие одинаковое пространственное строение полициклической системы и отличающиеся лишь ориентацией метильных заместителей, будем называть эпимерами.

4-Метилтетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекан получен по реакции Дильда-Альдера [9] из циклопентадиена и аллилового спирта и далее по схеме 2



* Спектр ЯМР ^{13}C снят А. С. Мураховской, которой авторы выражают глубокую благодарность.

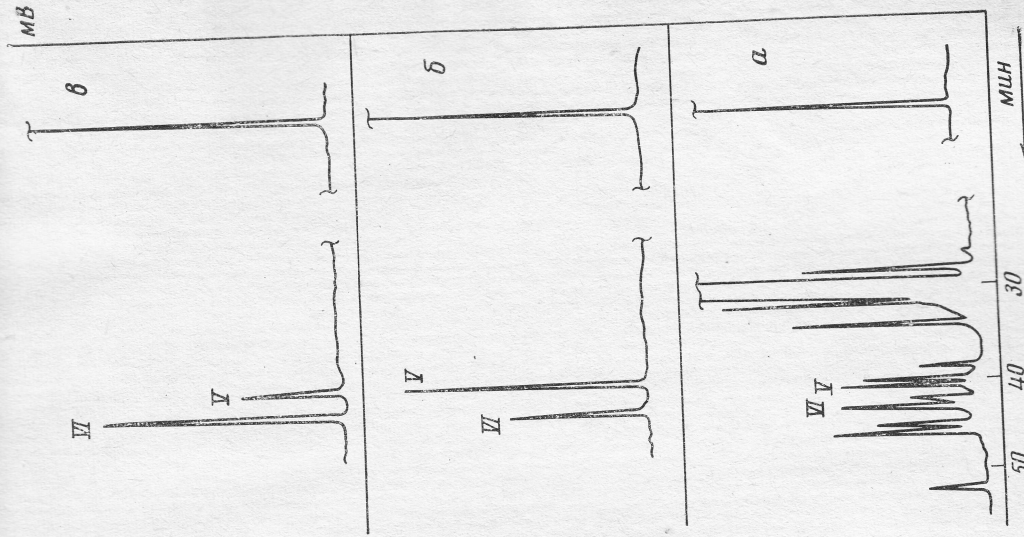


Рис. 1. Хроматограммы продуктов метилирования тетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, *экзо, эндо* (I), *б* и *транс-4-метилтетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, экзо, эндо* (V и VI) (б) и равновесной смеси углеводородов V и VI (в)

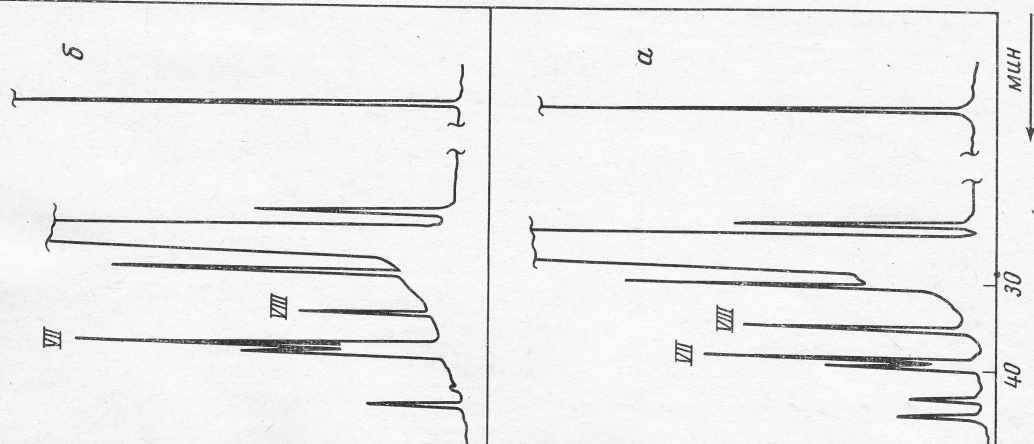
Рис. 1. Хроматограммы продуктов метилирования тетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, *экзо, эндо* (I), *б* и *транс-4-метилтетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, экзо, эндо* (V и VI) (б) и равновесной смеси углеводородов V и VI (в)

Рис. 1. Хроматограммы продуктов метилирования тетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, *экзо, эндо* (I), *б* и *транс-4-метилтетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, экзо, эндо* (V и VI) (б) и равновесной смеси углеводородов V и VI (в)

Рис. 1. Хроматограммы продуктов метилирования тетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, *экзо, эндо* (I), *б* и *транс-4-метилтетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, экзо, эндо* (V и VI) (б) и равновесной смеси углеводородов V и VI (в)

По данным ГЖХ, содержание V и VI в смеси достигало 20%. Полученный углеводород был представлен двумя изомерами в соотношениях 65 и 35%, отличающимися, очевидно, пространственной ориентацией метильных заместителей. Температура кипения 155—159°/30 мм рт. ст.; $n_D^{25} = 1,5105$. Для этой смеси изомеров был снят масс-спектр. Основные осколочные ионы и их интенсивности приведены в табл. 1. Хотя *экзо, эндо*-ориентация циклов в этом соединении не вызвала особых сомнений, все же для ее подтверждения было проведено метилирование незамещенного *экзо, эндо*-тетрациклододекана(I). При составлении хроматограммы поставлений метилирования продуктов метилирования (рис. 1а) и продуктов синтеза (рис. 1б) было найдено, что продукты синтеза попадают соответственно на пики 4 и 7 метилирования. При проведении конфигурационной изомеризации на платинированном угле в импульсном режиме при 533° К (рис. 1в) было найдено, что происходит изменение пространственной ориентации метильных заместителей при сохранении пространственного строения самой тетрациклической системы [8]. По аналогии с результатами, полученными выше при исследовании равновесия незамещенных тетрациклододеканов, следует ожидать, что в равновесной смеси метилированных тетрациклододеканов будут присутствовать преимущественно более устойчивые пары эпимеров — *экзо, эндо* (VII и VIII) и *экзо, эндо* (V и VI). Распределение изомеров в каждой паре эпимеров должно, очевидно, соответствовать распределению аналогичных пространственных изомеров в равновесных смесях 2-метилтетрацикло[2.2.1]гептана или 8-метилтетрацикло[5.2.1.0^{2,6}]декана, так как эти структуры являются фрагментами рассматриваемого тетрациклического углеводорода. По данным работы [7], в равновесии при 475° К находится около 30% *цис-эндо*- и 70% *транс-эндо*-2-метилнорборанов. Для изомеров 8-метилтетрацикло[5.2.1.0^{2,6}]деканов также характерна большая устойчивость эпимера с *транс-ориентацией* метильной группы и его доля в равновесии составляет 78% [8].

МЗ



Хроматограммы продуктов метилирования $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ [6.2.1.0^{2,7,13,6}] додекана, *экзо*, *экзо* и полученной из него равновесной смеси метилированным угле при 573° К (VII и VIII) (6).

и VIII — *транс*- и *цис*-4-метилтетрациклодеканы, *экзо*, *экзо* [6.2.1.0^{2,7,13,6}]

тлем оба аугулярнозамещенных углеводорода должны остаться изменения, что и является методом их идентификации. Ясно, что из них пар эимеров углеводороды, присутствующие в продуктах нирования в больших концентрациях, должны принадлежать замещенным (пики 2 и 3), а в меньших — 14-метиламещенным иклододеканам (пики 4 и 5). Полученные равновесные соотношения 4-метилтетрациклододекана приведены в табл. 2.

По аналогии с этим следует ожидать, что и в ряду рассматриваемых 4-метилтетрациклододеканов равновесная смесь, состоящая главным образом из *экзо*, *экзо*-изомеров, должна иметь концен-трацию наиболее устойчивого *транс*-эимера порядка 75%.

В табл. 2 приведены данные по равновесным соотношениям изомеров 4-метилтетрациклододекана. Состояние равновесия среди пар эимеров достигалось как со стороны смеси, обогащенной *цис*-эимером (синтез), так и со стороны обогащенной *транс*-эимером смеси, выделенной препаративной ГЖХ. Изомеризацию до состояния равновесия проводили в автоклаве над платинированным углем при 573° К под давлением водорода.

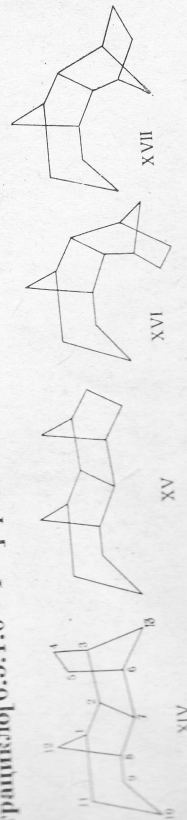
При помощи метилирования углеводорода II нам удалось синтезировать смесь всех *экзо*, *экзо*-метилтетрациклододеканов и, проведя кон-фигурационную изомеризацию продуктов метилирования, установить их строение.

В продуктах метилирования углеводорода II должны присутствовать 6 углеводородов: два — 4-метил-, *цис*- и *транс*-эимера; два 11-метил-, *цис*- и *анти*-эимера; аугулярнозамещенные 1-метил- и 2-метилтетрациклододеканы в отношении 4 : 4 : 2 : 2 : 4 : 2 (рис. 2а). В процессе проведения изомеризации над платинированным углеводородом должны остаться

Теоретически для углеводорода XIV возможно существование четырех пространственных изомеров (XIV—XVI), номенклатура которых аналогична номенклатуре углеводорода I, т. е. *экзо*, *экзо*; *экзо*, *экзо*; *экзо*, *экзо*.

Углеводород XIV был получен при дегидратации на окиси алюминия 4-оксиметилтетрацикло[5.2.1.0^{3,4,7}]додекана с последующим гидрированием образующихся неопределенных углеводородов (схема 2). При этом

* Ориентация метильных заместителей у 14-го углеродного атома определяется приставками *син* и *анти*. Приставка *син* обозначает, что метильный заместитель ориентирован в сторону соседнего порборианового фрагмента.



Тетрацикло[6.3.1.0^{2,7},1^{3,6}]тридекан.

Как и в случае незамещенных структур, в равновесной смеси значительное преобладают углеводороды с *экзо*, *экзо*-конфигурацией. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Экспериментально определить равновесие между *экзо*, *экзо* и *экзо*, *экзо*-эимерами 4-метилтетрациклододекана удалось только при помощи бром-

Собственно эта стереохимическая особенность и положена в основу идентификации рассматриваемых эимеров.

Полученные результаты хорошо согласуются с ожидаемыми как для пар эимеров, так и для изомеров, различающихся ориентацией порборановых фрагментов. Следует отметить, что первым элируется менее устойчивый изомер с *цис*-ориентацией метильной группы, так же как и в 8-метилтрициклодекане. На основании данных по конфигурационной изомеризации продуктов метилирования (рис. 2б) можно также определить соотношения другой пары эимеров, а именно, 14-метил-, *син*- и *анти*-*экзо*, *экзо*-тетрациклододеканов*. Доля более устойчивого (*анти*)-эимера составляет здесь 97%, причем такое преобладание взаимодополняет равновесной смеси объясняется сильным пространственным взаимодействием метильного заместителя и атомов водорода у C₁₃ в *син*-эимере.

Собственно эта стереохимическая особенность и положена в основу идентификации рассматриваемых эимеров.

Экспериментально определить равновесие между *экзо*, *экзо* и *экзо*, *экзо*-эимерами 4-метилтетрациклододекана удалось только при помощи бром-

Собственно эта стереохимическая особенность и положена в основу идентификации рассматриваемых эимеров.

Полученные результаты хорошо согласуются с ожидаемыми как для пар эимеров, так и для изомеров, различающихся ориентацией порборановых фрагментов. Следует отметить, что первым элируется менее устойчивый изомер с *цис*-ориентацией метильной группы, так же как и в 8-метилтрициклодекане. На основании данных по конфигурационной изомеризации продуктов метилирования (рис. 2б) можно также определить соотношения другой пары эимеров, а именно, 14-метил-, *син*- и *анти*-*экзо*, *экзо*-тетрациклододеканов*. Доля более устойчивого (*анти*)-эимера составляет здесь 97%, причем такое преобладание взаимодополняет равновесной смеси объясняется сильным пространственным взаимодействием метильного заместителя и атомов водорода у C₁₃ в *син*-эимере.

Собственно эта стереохимическая особенность и положена в основу идентификации рассматриваемых эимеров.

Полученные результаты хорошо согласуются с ожидаемыми как для пар эимеров, так и для изомеров, различающихся ориентацией порборановых фрагментов. Следует отметить, что первым элируется менее устойчивый изомер с *цис*-ориентацией метильной группы, так же как и в 8-метилтрициклодекане. На основании данных по конфигурационной изомеризации продуктов метилирования (рис. 2б) можно также определить соотношения другой пары эимеров, а именно, 14-метил-, *син*- и *анти*-*экзо*, *экзо*-тетрациклододеканов*. Доля более устойчивого (*анти*)-эимера составляет здесь 97%, причем такое преобладание взаимодополняет равновесной смеси объясняется сильным пространственным взаимодействием метильного заместителя и атомов водорода у C₁₃ в *син*-эимере.

Равновесные соотношения наиболее устойчивых пространственных изомеров 4-метилтетрацикло[5.2.1.0^{2,7,13,6}]додекана

Изомеры	Состав, %					Относитель- ное время удерживания, секунд, 140° С
	исходный		равновесный			
	а	б	а	б	в	
цис, экзо, экзо	50,0	—	25,0	—	10,0	100
транс, экзо, экзо	50,0	—	75,0	—	82,0	107
цис, экзо, эндо	65,0	45,0	25,5	25,0	1,0	110
транс, экзо, эндо	35,0	85,0	74,5	75,0	7,0	116

Примечание. а, б — исходные и равновесные смеси, полученные на катализаторе Pt/угле при 573° К, в — на бромистом алюминии при 298° К.

с углеводородом XIV образуются также углеводороды V и VI. [10] детально изучена реакция дегидратации близких по строению циклических спиртов со структурой бицикло[2.2.1]гептана, причем о, что основным продуктом реакции является углеводород со структурой бицикло[3.2.1]октана. Можно было предположить, что подобные явления, связанные с расширением цикла, будут иметь место и в случае изучаемых нами тетрациклических структур. При синтезе образуются стереоизомеров, на 74% состоящая из углеводорода XIV; температура плавления 167—170°/30 мм рт. ст., при стоянии кристаллизуется. Строение нового углеводорода XIV доказано при помощи ряда спектральных данных. Анализ масс-спектра позволил установить, что углеводород имеет молекулярный вес 176, т. е. является тетрациклическим углеводородом, отвечающим формуле $C_{12}H_{20}$. Отсутствие в нем метильных групп подтверждено данными ИК-спектроскопии. И наконец, окончательное строение соединения было установлено при помощи ЯМР на ядрах ^{13}C . Соединение содержит восемь сигналов, соответствующих восьми неэквивалентным углеродам. По химическим сдвигам, полученным ранее для бициклических углеводородов, которые в свою очередь являются фрагментами агриваемого тетрациклотридекана, а именно, по химическим сдвигам бицикло[3.2.1]октана, бицикло[2.2.1]гептана и 2,3-диметилбициклопентана были рассчитаны ожидаемые сдвиги для углеводорода XIV. Экспериментальные данные достаточно хорошо совпали с расчетными. Результаты приведены ниже:

Углеродные атомы (XIV)	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	$C_{(6)}$	$C_{(10)}$	$C_{(12)}$	$C_{(13)}$
асет	43,0	50,0	43,0	23,0	32,8	19,9	33,0	40,0
эксперимент	42,5	50,0	44,8	23,9	34,2	19,4	35,9	38,5

Открытие моделей этих стереоизомеров позволяет предположить, что равновесной смеси преимущественно должен присутствовать экзимер. Попытки изомеризации углеводорода XIV над платинированным в жидкой фазе не привели к успеху. В то же время над бромидом алюминия при 298° К параллельно с образованием адамантанотетрациклического углеводорода [11] состава $C_{13}H_{20}$ устанавливается равновесие между стереоизомерами XIV и XV. При этом на долю устойчивого (XV) экз.экзо-изомера приходится 77% (изомеры I/II ввиду их чрезвычайно низкой устойчивости не образуются). Спектры соединений XIV и XV достаточно хорошо отвечают предположениям о строении (табл. 1). Интенсивность пика с m/e 148 больше, чем у XIV, что обусловлено элиминированием этильной группы молекулы адамантана XIV преимущественно в виде нейтральной молекулы этилена. Молекулярная формула $[M - CH_2CH_2CH_2]^+$ с m/e 135 обусловлена распадом норборнанины молекулы, в то время как пики ионов $[M - CH_2CH_2CH_2]^+$ и $[M - CH_2CH_2CH_2CH_3]^+$ с m/e 133 связаны главным образом с расщеплением цикла.

ВЫВОДЫ

Изучены равновесные соотношения пространственных изомеров бицикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, 4-метилтетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.1^{3,6}]додекана, бицикло[6.3.1.0^{2,7}.1^{3,6}]тридекана. Во всех случаях наиболее устойчивыми являются экз.экзо-изомеры. Получены масс-спектры исследованных углеводородов, что позволило установить их строение.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Арефьев, Н. С. Воробьева, Ал. А. Петров. Химия твердого топлива, 12, 119, 1972.
2. В. Balogh, D. M. Wilson, A. L. Burlingame, Nature, 233, 261, 1971.
3. Ал. А. Петров. Химия нафенов. «Наука», М., 1971.
4. J. Meinwald, N. L. Hudak, Organ. Synthesis, 37, 65, 1957.
5. J. B. Soloway, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1027, 1952.
6. Ю. В. Денисов, М. С. Федорова, Н. Я. Черняк, Нефтехимия, 13, 169, 1973.
7. Э. А. Сергеев, Н. И. Горошко, В. П. Киселев, Н. А. Беликова, С. М. Скуратов, А. Ф. Платэ, Докл. АН СССР, 159, 1381, 1964.
8. В. И. Епишев, Н. С. Воробьева, О. А. Арефьев, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 11, 155, 1971.
9. K. Alder, E. Windemuth, Chem. Ber., 71, 1939, 1938.
10. Н. А. Беликова, А. Ф. Платэ, Х. Видензеефт, Х. Е. Стерик, А. А. Бобылева, Р. С. Ягминас, Ж. орган. химии, 4, 415, 1968.
11. С. С. Берман, Ю. В. Денисов, А. С. Муратовская, Г. У. Степанянц, Ал. А. Петров. Нефтехимия, 14, 3, 1974.

Институт геологии и
разработки горючих
ископаемых

Поступила в редакцию
25 апреля 1975 г.