



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Síntesis de derivados del biciclo (4,3,0) nonano-7-espiro-ciclohexano

Pelayo Camps García



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 3.0. Spain License.**

SINTESIS DE DERIVADOS DEL
BICICLO(4,3,0)NONANO-7-ESPIRO-CICLOHEXANO.

Memoria presentada para
aspirar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas, por
D. Pelayo Camps Garcia.

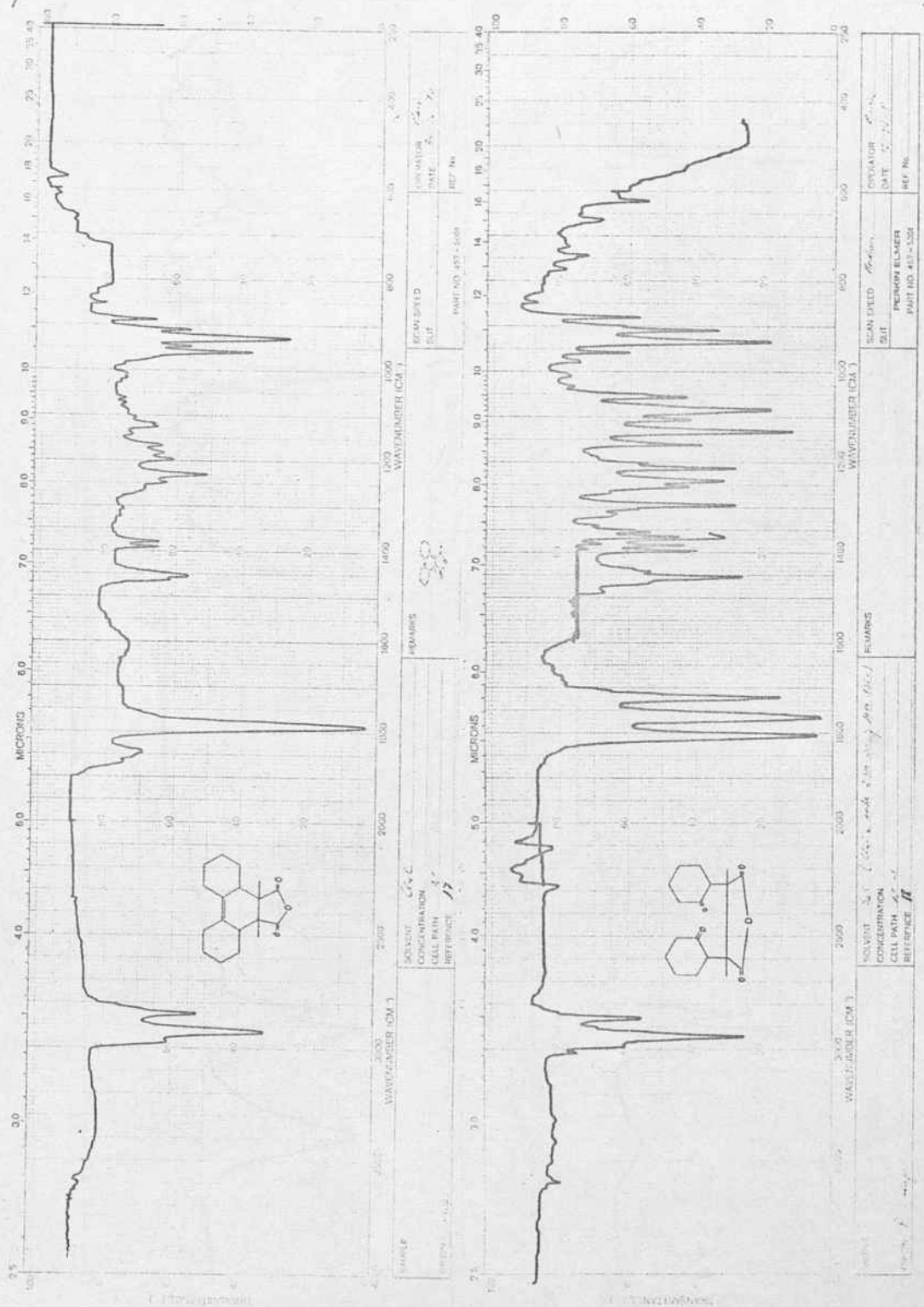
Revisada:

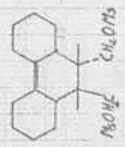
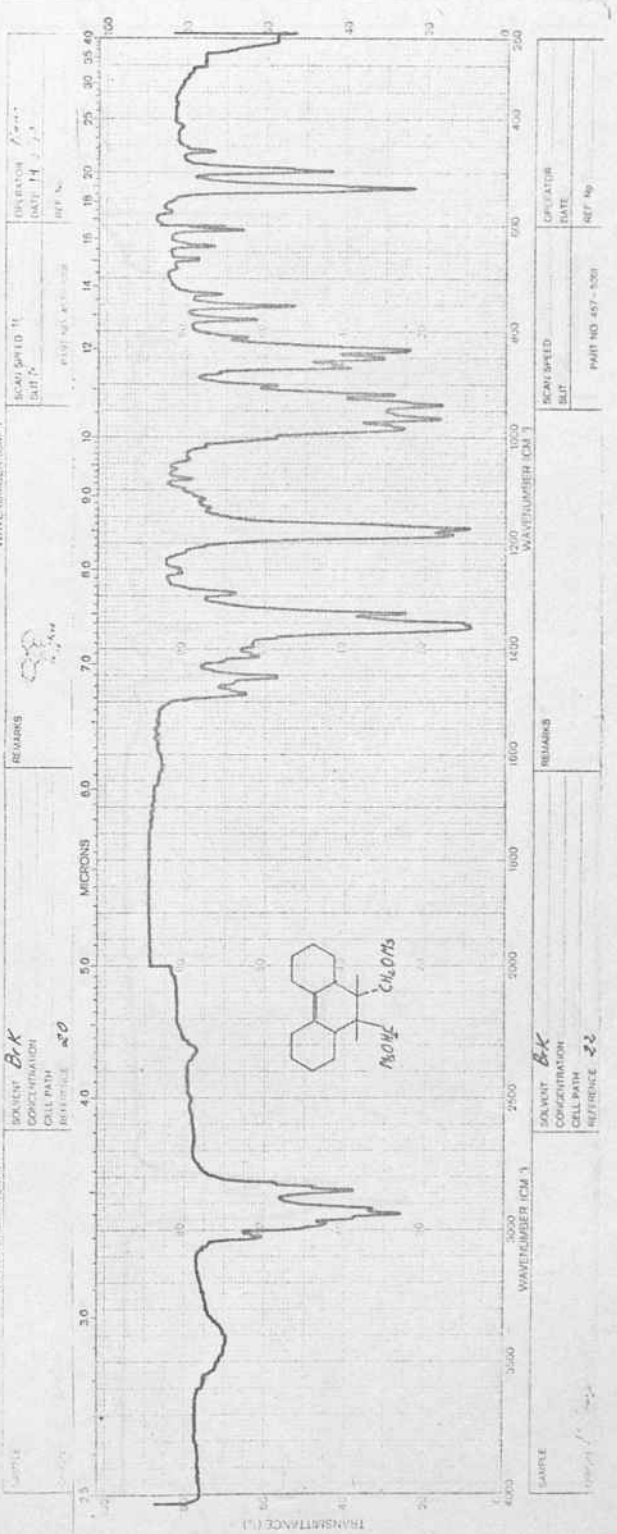
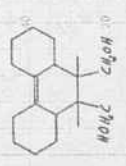
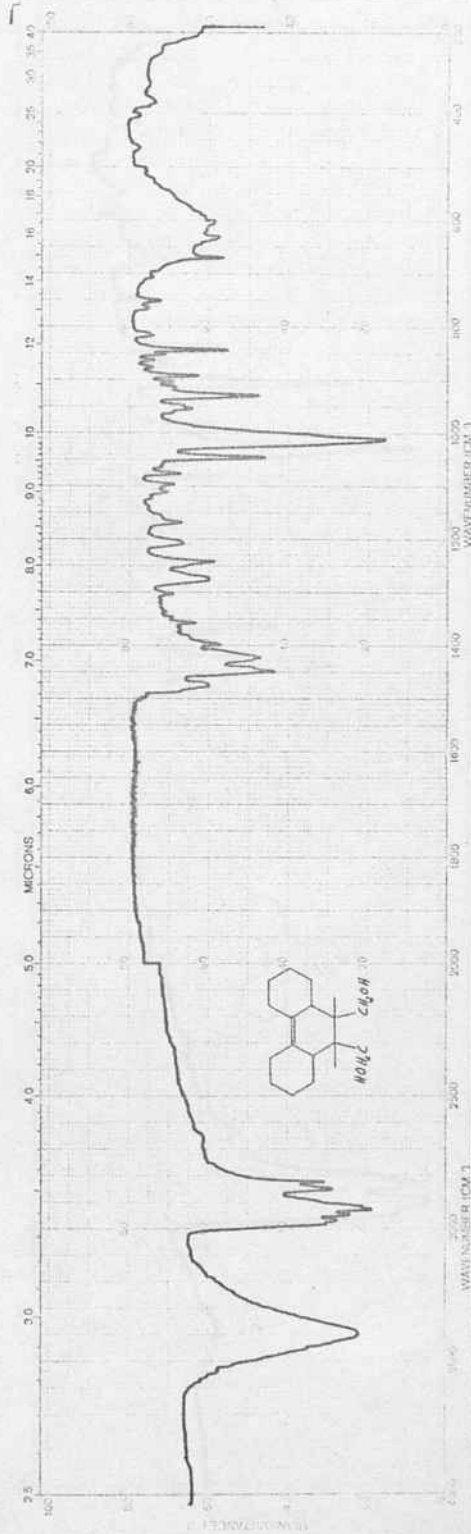


Dr. D. José Pascual Vila

Barcelona, Febrero de 1972

espectros





EXPERIMENTAL DATA

SCANS: 1000

SCAN SPEED: 1000

SLIT: 10

OPERATOR: J. H. ...

DATE: ...

REF. No. ...

REMARKS

None

SAMPLE: B.K.

SOLVENT: B.K.

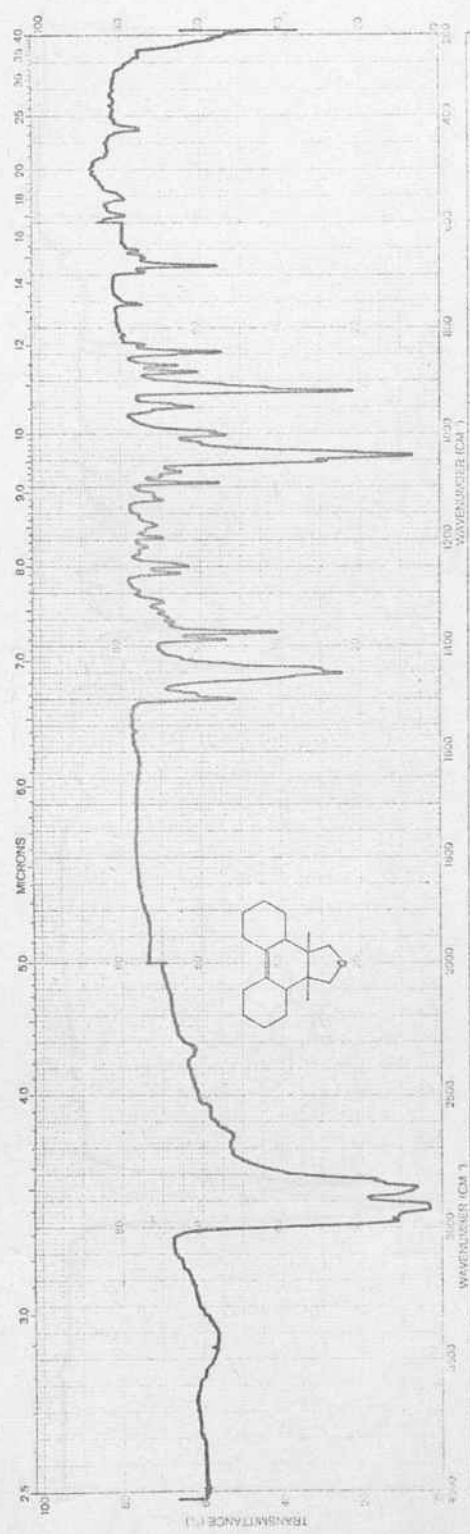
CONCENTRATION: ...

CELL PATH: ...

REFERENCE: 22

REMARKS

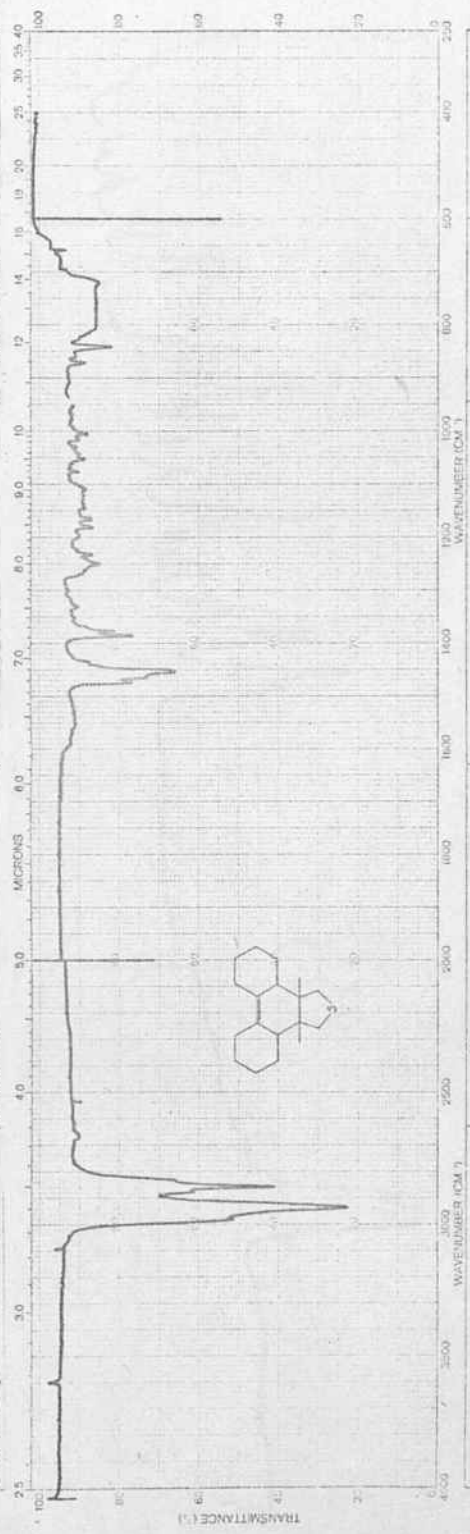
None



SCAN SPEED: 2.5 cm/min
 FILTER: 2
 PERSHON KLASER
 PART NO. A31-150A
 REF. NO.



SAMPLE:
 SOLVENT: S. K.
 CONCENTRATION:
 CELL PATH:
 REFERENCE: 21

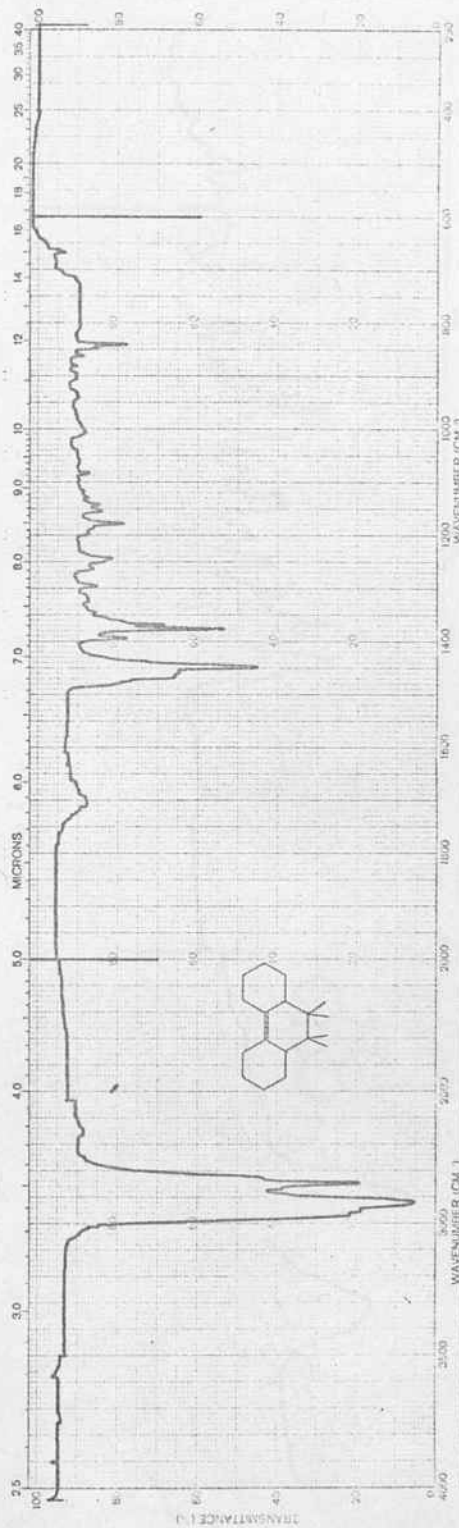


SCAN SPEED: 2.5 cm/min
 FILTER: 2
 PERSHON KLASER
 PART NO. A31-150A
 REF. NO.



SAMPLE:
 SOLVENT:
 CONCENTRATION:
 CELL PATH:
 REFERENCE:

OPERATOR: P. D. DAVY
 DATE: 7-25-72
 REF. NO.

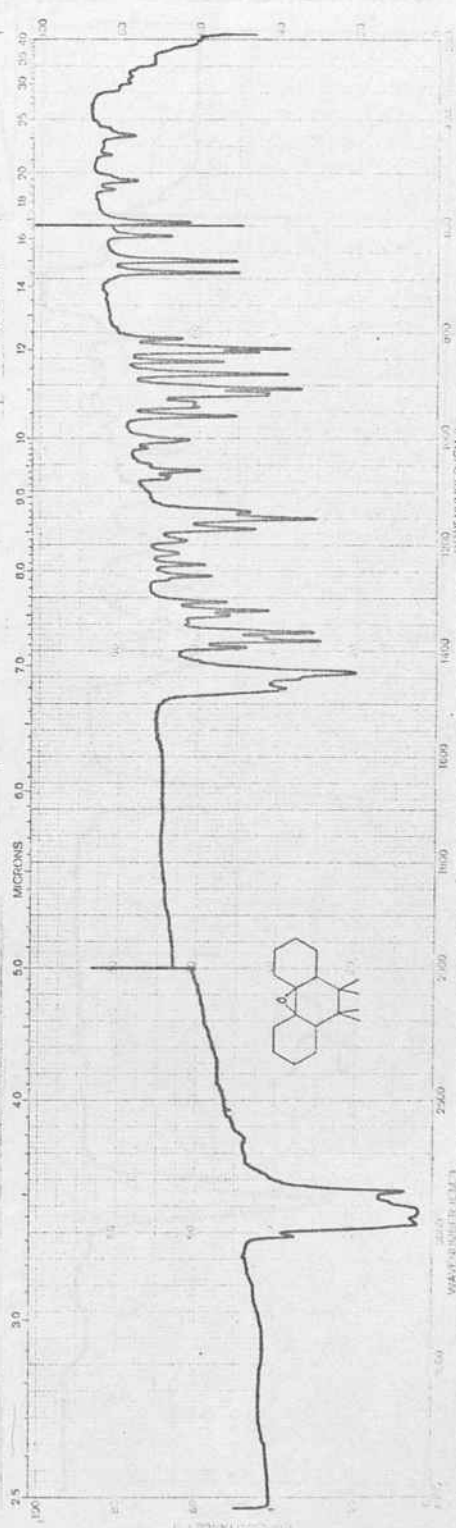


SAMPLE: *1000*
SOLVENT: *CCl₄*
CONCENTRATION: *0.1*
CELL PATH: *0.1*
REFERENCE: *2*

REMARKS: *1000*

SCALE SPEED: *1000*
SLIT: *PERMANENT*
PART NO: *437-108*

OPERATOR: *J.S.*
DATE: *11-1-58*
REF. No.:

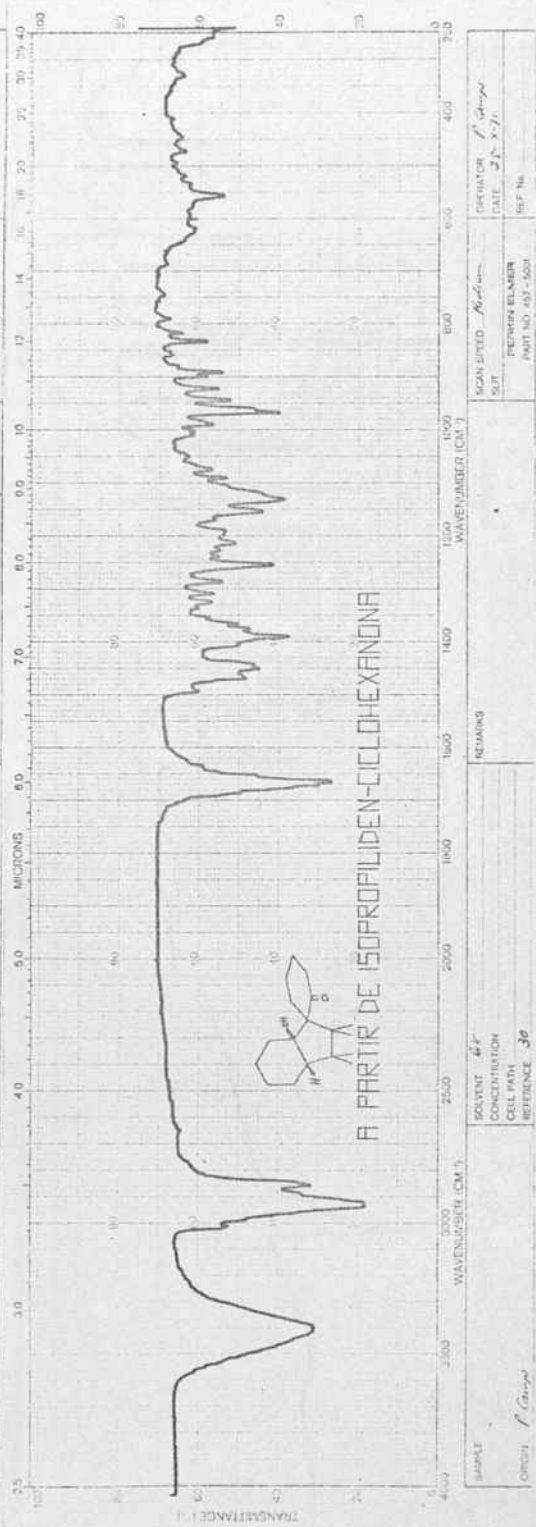
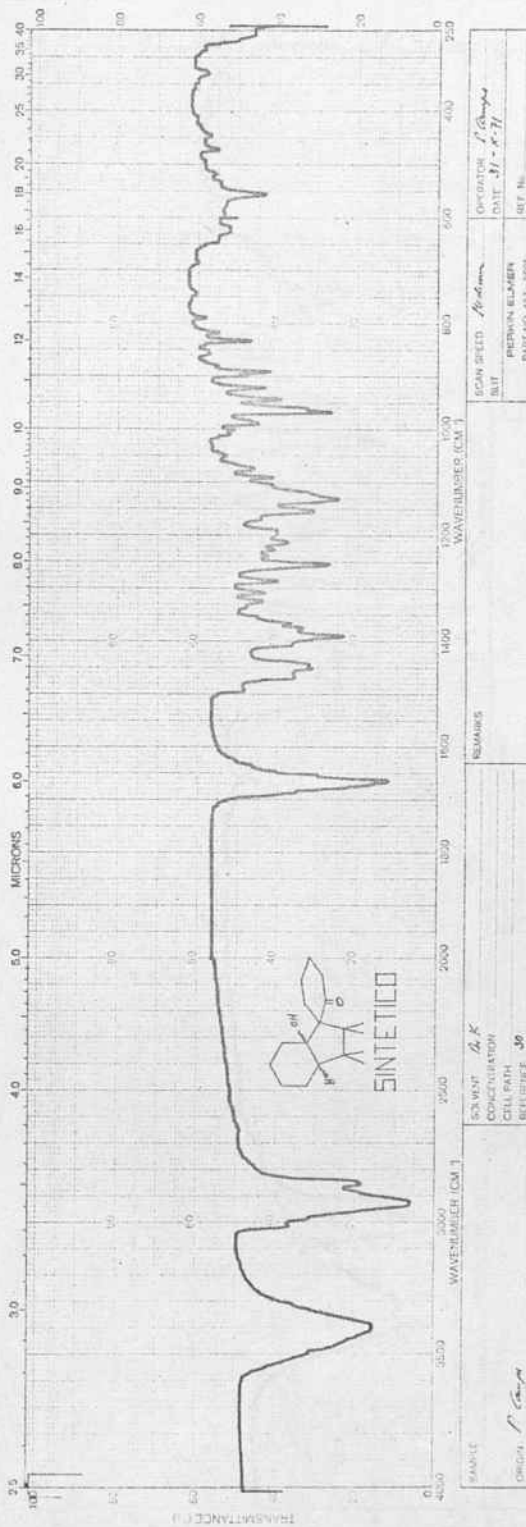


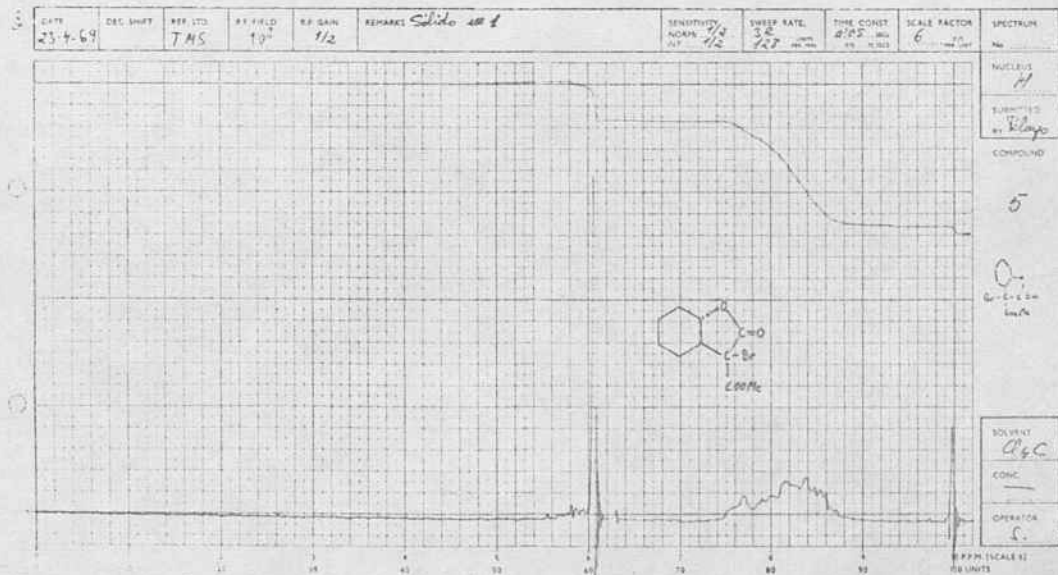
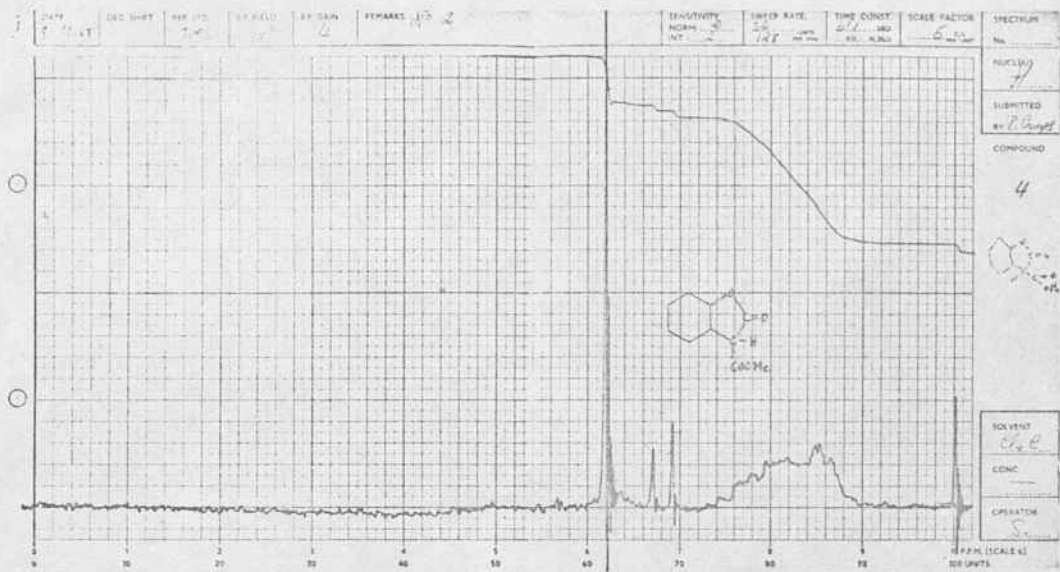
SAMPLE: *1000*
SOLVENT: *CCl₄*
CONCENTRATION: *0.1*
CELL PATH: *0.1*
REFERENCE: *2*

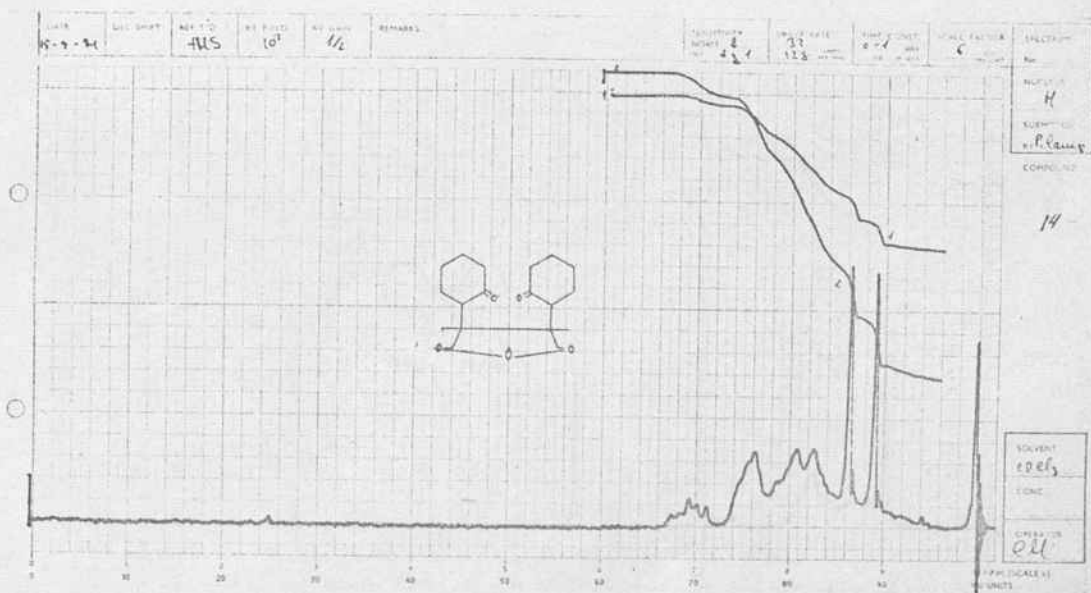
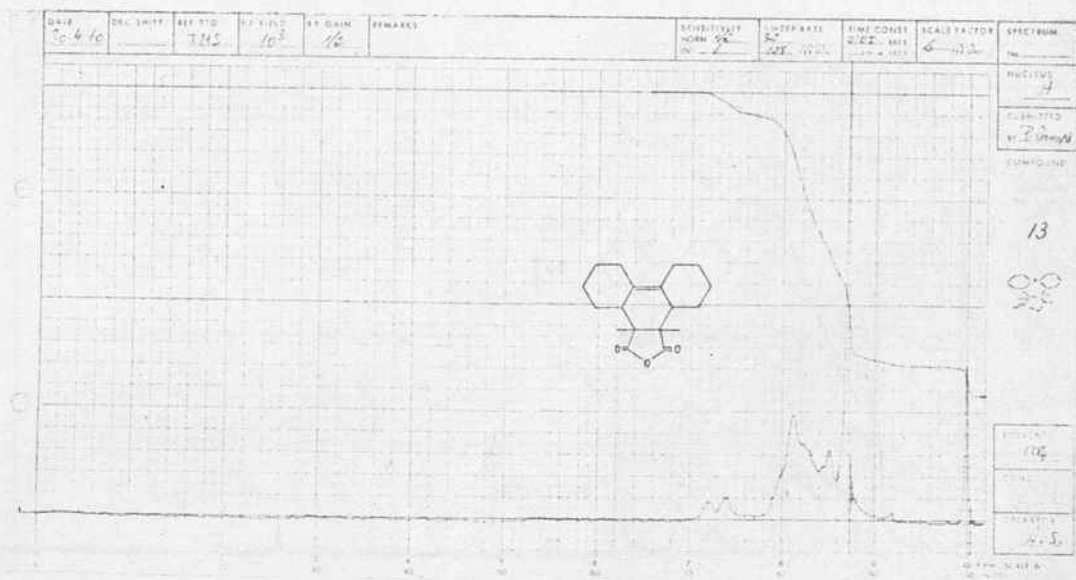
REMARKS: *1000*

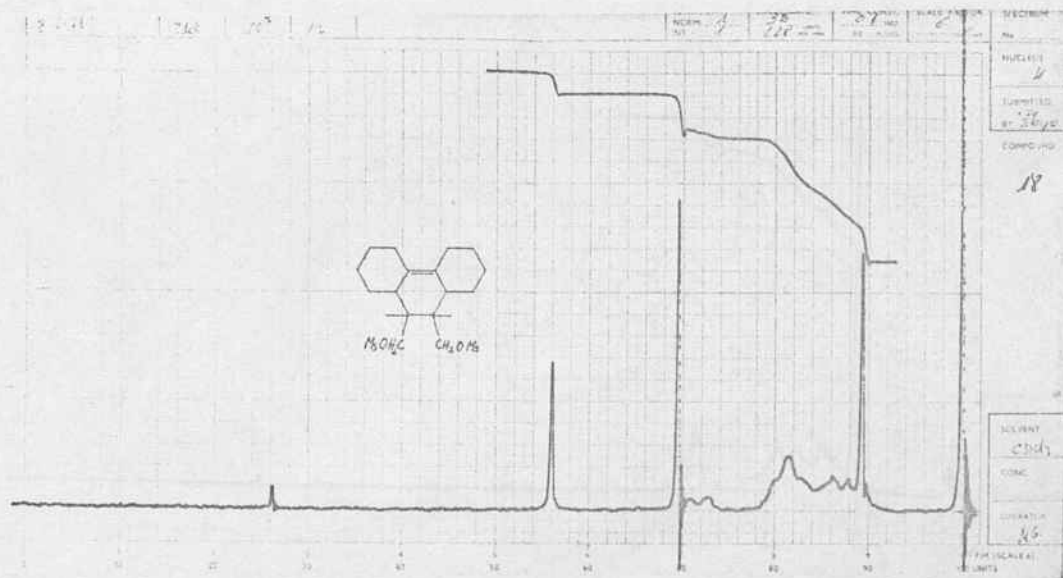
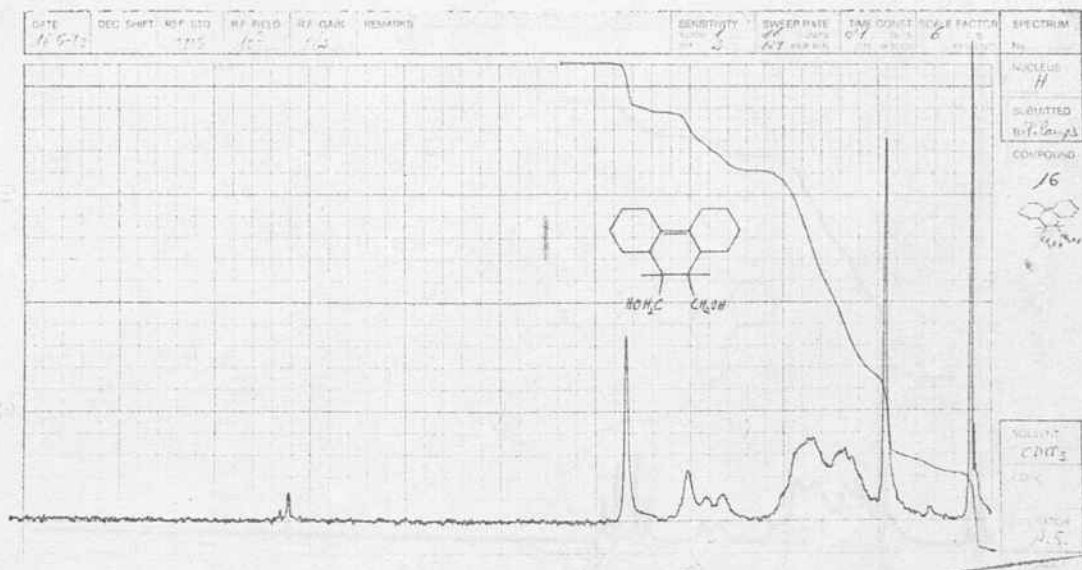
SCALE SPEED: *1000*
SLIT: *PERMANENT*
PART NO: *437-108*

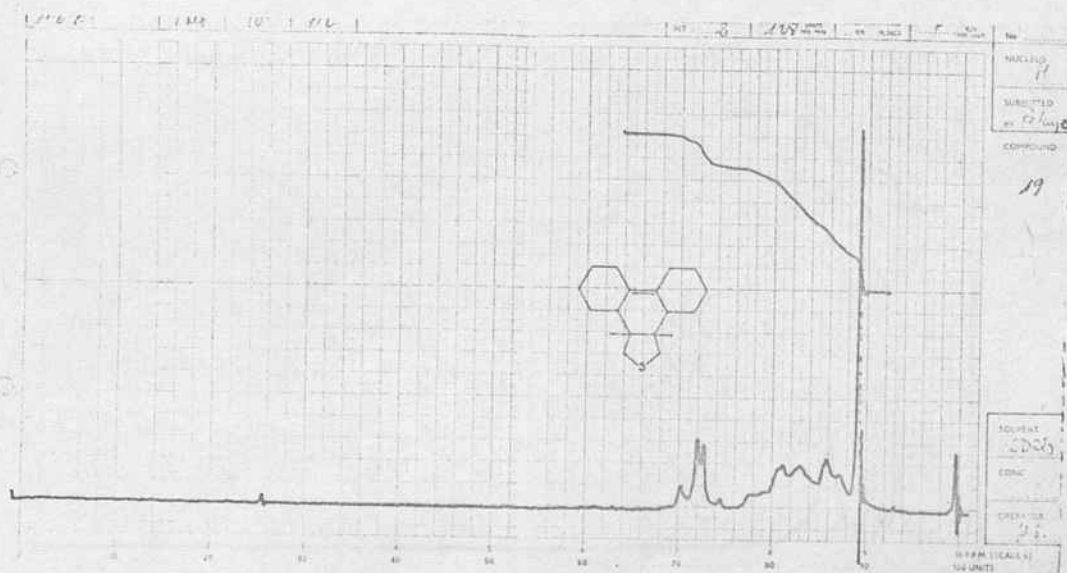
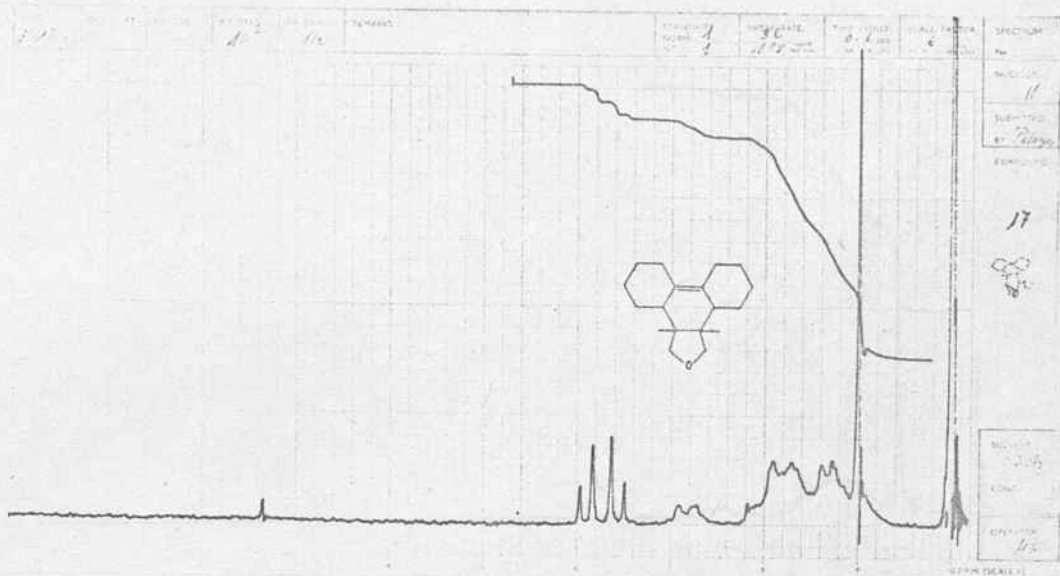
OPERATOR: *J.S.*
DATE: *11-1-58*
REF. No.:

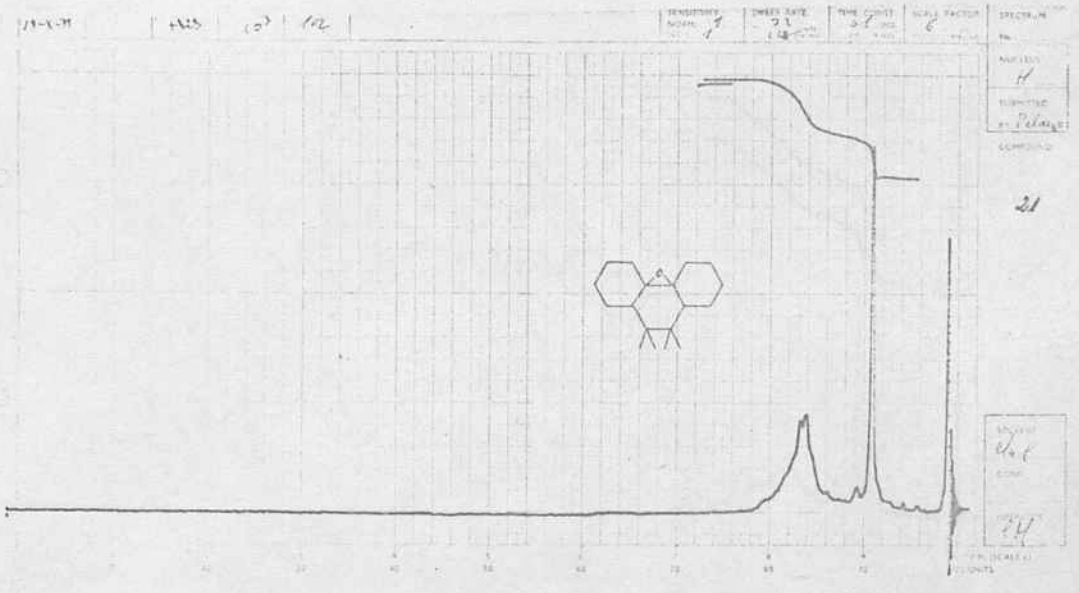
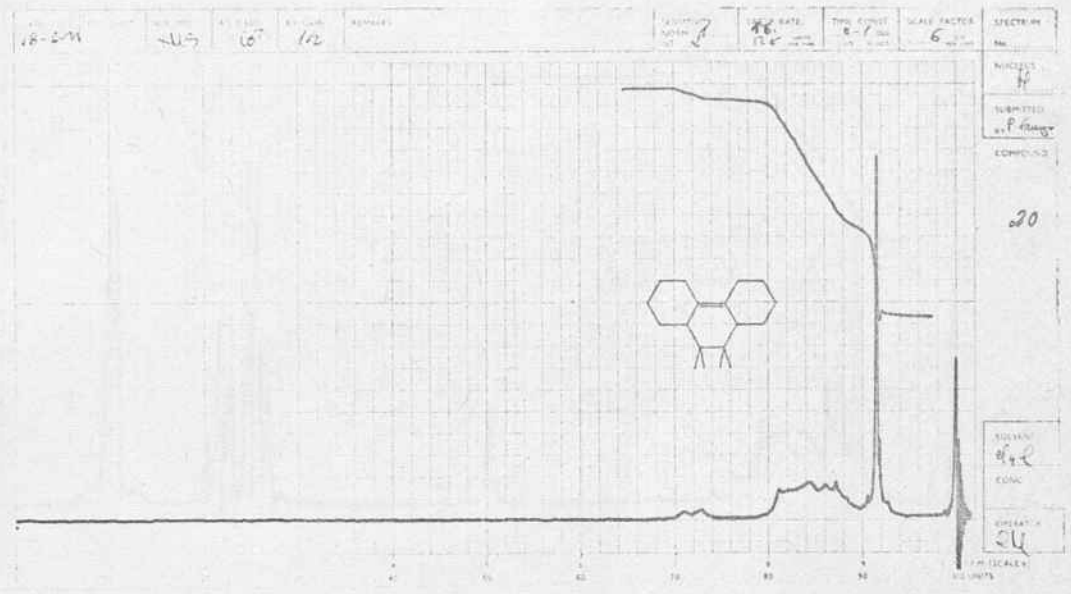


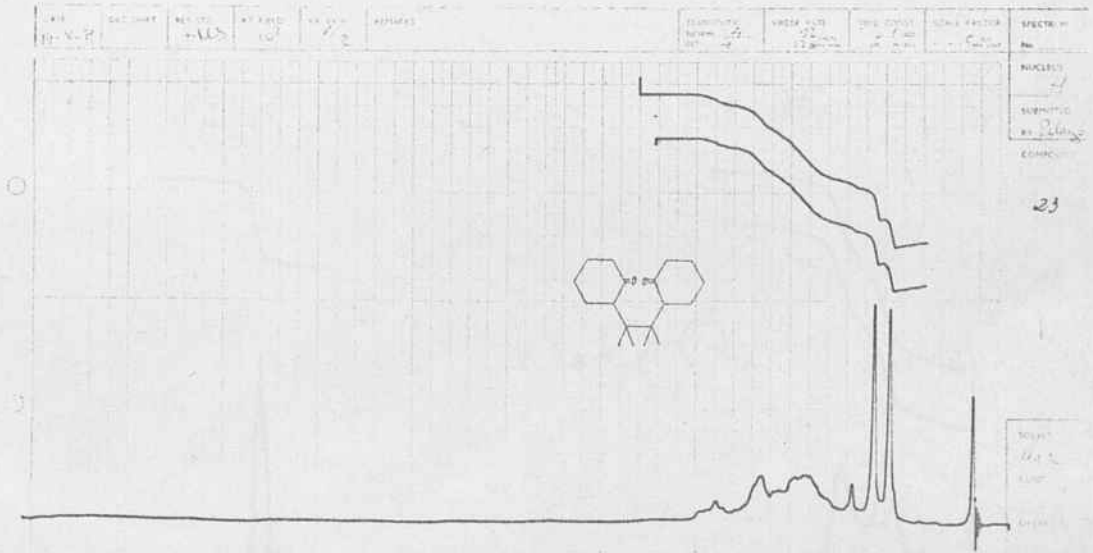
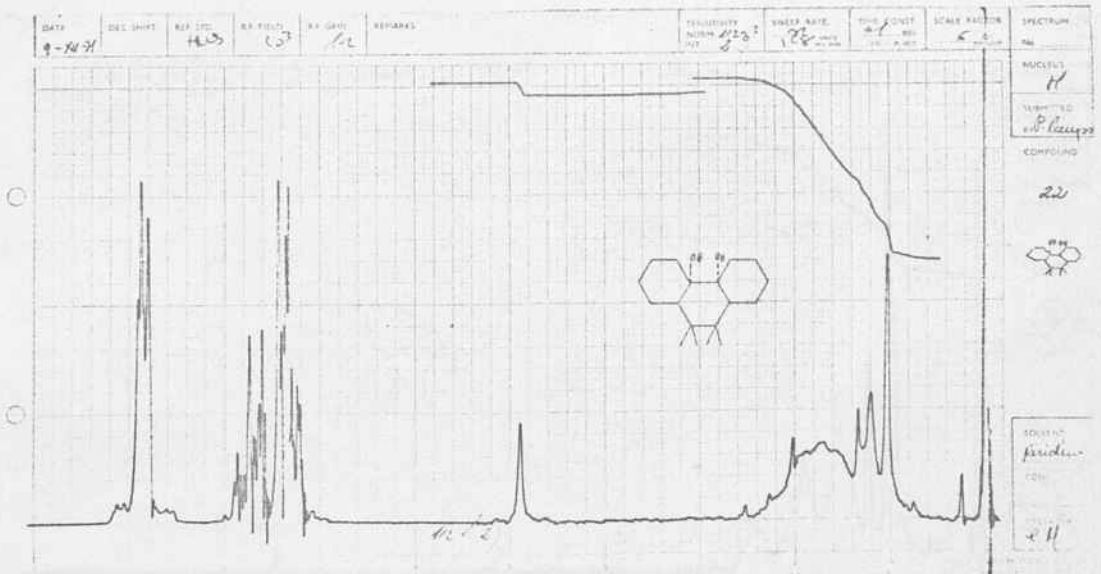


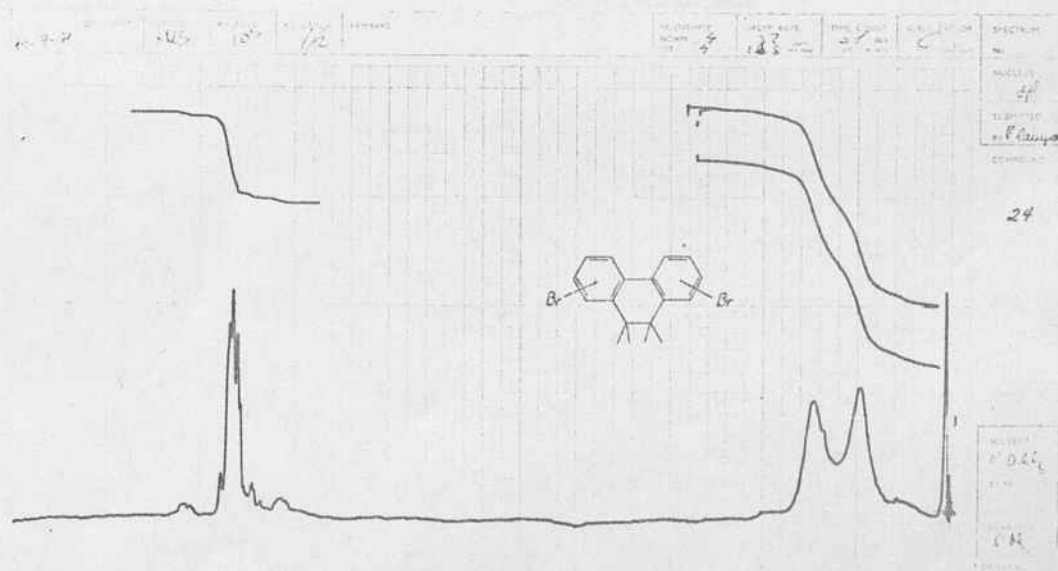
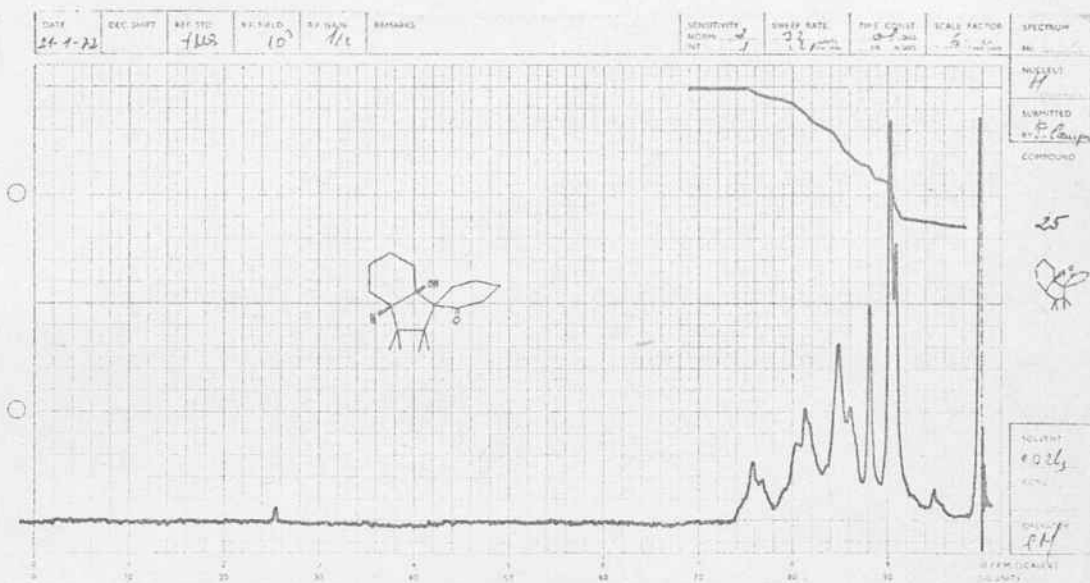












conclusiones

1. Se ha ensayado la obtención de bis-(dimetil-2-oxociclohexil)-metilo por tres caminos:

1a) Obtención, para duplicarlo, de bromuro de dimetil-(2-etilenacetalciclohexil)-metilo, X(x= Br), sin conseguirlo.

1b) Obtención de la lactona del trans-2-hidroxiciclohexil-malonato de metilo, XX. Se forma bien, pero tampoco se pudo duplicar la molécula por el metino malónico, ni por la reacción del derivado sodado con el bromado, ni tratando con iodo el derivado sodado, ni tampoco se pudo sustituir en el derivado bromado, el bromo por iodo. No fué posible obtener el derivado talioso de XX.

1c) Se empezó por dimerizar el ester malónico, obteniendo el 1,1,2,2-etanotetracarboxilato de etilo, XXXIV, cuyo derivado sodado se hizo reaccionar con óxido de ciclohexeno, sin lograr la condensación.

2. Difícil obtención puro (cromatografía de gases) de etilmalonato de etilo. Dimerizando el producto no puro, se forma un dietil-bis-malonato de etilo, XXVII, que tiene hidrógeno malónico (NMR) debido a XXVIII, producto este, que no pudo etilarse. XXVI no nos ha dado el derivado talioso, ni su derivado bromado se ha duplicado con las sales sódicas de tioles.

3. Creyendo que convendría obtener un dietil-bismalonato de etilo puro, XXVII, para revisar sus propiedades, hicimos algunos ensayos preliminares:

3a) α -carbetoxilación del butirato de etilo, que no logramos.

3b) Obtención de fenilmalonato de metilo a partir de cianuro de bencilo.

Interrumpimos los ensayos por haber logrado por otro camino la síntesis buscada.

4. Se ha logrado la síntesis de la 1,6-dicetona, 1,2-di-(β -oxociclohexil)-tetrametil-etano, XLV, y del cetol que puede obtenerse de la misma, XLVI, por el camino: ciclohexanona; 1,1'-dihidroxi-biciclohexilo; 1,1'-biciclohexenilo; condensación de este con anhídrido dimetil-maleico; reducción a diol; dimesilato; tioéter; reducción a tetrametil- $\Delta^{4a(4b)}$ -perhidrofenantreno; cis-dihidroxilación; ruptura a dicetona; y ciclación de la última a cetol, p.f.=141-4°C; oxima, p.f.= 209-11°C.

5. Remedando la reductodimerización de la pulegona, se ha reducido en las mismas condiciones la 2-isopropilidenciclohexanona, dando el mismo cetol XLVI.

6. A lo largo de esta tesis se han preparado y caracterizado las siguientes sustancias nuevas:

1. Lactona del (2-hidroxiciclohexil)-malonato de metilo, XX.

2. Lactona del (2-hidroxiciclohexil)-bromo-malonato de metilo, XXI.

3. Sal taliosa del ácido (2-hidroxiciclohexil)-malónico, XIXb.

4. n-Butiltio-etilmalonato de etilo, XXIXa.

5. 4-Nitrobenzoilester del trans-2-etoxiciclohexanol.

6. 9,10-di(hidroximetil)-9,10-dimetil- $\Delta^{4a(4b)}$ -perhidrofenantreno, XXXIX.
7. Dimesilato de XXXIX, XLI.
8. cis-9,10-Dimetil-9,10-metilenoximetilen- $\Delta^{4a(4b)}$ -perhidrofenantreno, XL.
9. cis-9,10-Dimetil-9,10-metilentiometilén- $\Delta^{4a(4b)}$ -perhidrofenantreno, XLII.
10. Anhidrido meso- α,α' -dimetil- α,α' -di(β -oxociclohexil)-succinico, XLIX.
11. Epóxido de XXXVIII, L.
12. 9,9,10,10-Tetrametil- $\Delta^{4a(4b)}$ -perhidrofenantreno, XLIII.
13. Epóxido de XLIII, LI.
14. 9,9,10,10-Tetrametil-?,?-dibromo-9,10-dihidrofenantreno, LII.
15. 4a,4b-cis-Dihidroxi-9,9,10,10-tetrametil-perhidrofenantreno, XLIV.
16. meso-1,2-Di(β -oxociclohexil)-tetrametil-etano, XLV.
17. 8,8,9,9-Tetrametil-6-hidroxi-biciclo(4,3,0)nonano-7-espirociclohexano-2'-ona, XLVI.
18. Oxima de XLVI.

bibliografia

(1) a) F. Camps, A. Esquefa, H. Ferrer, F. Magrans, J. Pascual y J. Sust, *Anales de Quim.*, 1961, 57, 791;

b) J. Bartual, J. Ferrer, J. Pascual y H. Vendrell *Anales de Quim.*, 1966, 62, 829.

c) J. Bartual, F. Camps, J. Parés y J. Pascual, *Anales de Quim.*, 1963, 64, 157.

d) J. Bartual, F. Camps, J. Ferrer, J. Pascual y J. Roqué, *Anales de Quim.*, 1970, 66, 375.

e) J. Bartual y J. Pascual, *Anales de Quim.*, 1970, 66, 693.

f) J. Bartual, J. M^a Font, E. Forné, J. Pascual y J. Roqué, en curso de publicación.

(2) J. Pascual y J. Sistaré, *Anales de Quim.* 1946, 42, 667.

(3) H.R. Snyder, L.A. Brooks y S.H. Shapiro; Org. Synth. Coll. 2^a edición, Jhon Wiley and Sons, Inc. (Londres) 1967, vol II, p. 531

(4) "Beilstein's Handbuch der Org. Chem" 4^a edición, Bernard Prager y Paul Jacobson (Berlín), 1^a serie, 24-98, 3^a serie, 24-49.

(5) S.M. Mukherji, R.P. Gandhi y O.P. Vig; J. Indian Chem. Soc. 1956, 33 (12), 853.

(6) "Beilstein's Handbuch der Org. Chem" 4^a edición, Bernard Prager y Paul Jacobson (Berlín), 1^a serie, 1-692.

(7) G.H. Coleman y H.F. Jhonstone, Org. Synth. Coll. 2^a edición, Jhon Wiley and Sons, Inc. (Londres) 1967, vol I p. 158.

(8) M.S. Newman y C.A. Vanderwerf, J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 233.

(9) A.E. Osterberg, Org. Synth. Coll. 2ª edición, Jhon Wiley and Sons, Inc. (Londres) 1967, vol I, p. 185.

(10) E.C. Kendall, A.E. Osterberg y B.F. Mackenzie, J. Amer. Chem. Soc. 1926, 48, 1384.

(11) J.A. Marshall y N. Cohen, J. Org. Chem. 1965, 30, 3475.

(12) G. Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie" Ferdinand Enke (Stuttgart) 1960, vol I, p. 776.

(13) S.A. Glickman, J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 1012.

(14) "Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie", 4ª edición, Bernard Prager y Paul Jacobson (Berlín), 1ª serie, 2-870.

(15) Ibid, 1ª serie 2-644, 2ª, 2-275, 3ª, 2-570.

(16) Ibid, 1ª serie 2-646.

(17) F. Weygand y H.G. Peine; Revue Roumaine de Chimie 1962, VII (2) 1379.

(18) "Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie" 4ª edición, Bernard Prager y Paul Jacobson (Berlín), 1ª serie, 2-865.

(19) Ibid. 4ª serie, 6-4063.

(20) N.V. Elagina y B.A. Kazanskii, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 1959, 124, 1053.

(21) A. Mandelbaum y M. Cais, J. Org. Chem. 1961, 26, 2633.

(22) D.S. Greidinger y D. Ginsburg, J. Org. Chem. 1957, 22, 1406.

- (23) V.P. Skvarchenko, R.Ia. Levina, O.Yu. Ojlovisti, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 1954, 99, 780.
- (24) H. Christol, D. Möers e I. Pietrasanta, Bull. Soc. Chim. France 1970, 4072.
- (25) J. Welner y D. Ginsburg, Israel J. Chem. 1966, 4(1), 39 (eng).
- (26) G. Stork, E.E. Van Tamelen, L.J. Friednan y A.W. Burgstahler, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 384.
- (27) H.L. Herzog, Org. Synth. Coll. 2ª edición, Jhon Wiley and Sons, Inc. (Londres) 1967, vol. IV, p. 753.
- (28) C.A. Grob y P.W. Schiess, Helv. Chim. Acta, 1960, 43, 1546.
- (29) L.F. Fieser y M. Fieser " Reagents for Org. Synth!" Jhon Wiley and Sons, Inc. (Nueva York) 1967, vol I, p. 796.
- (30) H. Christol y M. Levy, Bull. Soc. Chim. France, 1964, (12) 3046.
- (31) Ibid, H. Christol, M. Levy e I. Pietrasanta, 1965, (3), 746.
- (32) S.H. Pines, J.H. Chemerda y M.A. Kozlovski, J. Org. Chem. 1966, 31, 3446.
- (33) A. Vogel "Pract. Org. Chem!" 3ª edición, Longmans, Green and Co. Ltd. (Londres) 1956 p. 182.
- (34) G.H. Coleman y H.F. Johnstone, Org. Synth. Coll. 2ª edición, Jhon Wiley and Sons, Inc. (Londres) 1967, vol I, p. 185.
- (35) H.M. Shemyakin, M.N. Kolosov, Yu.A. Arbuzov, Yu.A. Berlin, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 1959, 128, 744.

- (36) F. Arndt, Org. Synth. Coll. 2ª edición, Jhon Wiley and Sons, Inc. (Londres) 1967, vol II, p.461.
- (37) Ibid. vol II p. 165.
- (38) Wm.J. Bailey y W.R. Sorenson, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 2287.
- (39) H.L. Yale, E.J. Pribyl, F.H. Bergheim, W.A. Lott, W. Braker, J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 3710.
- (40) A. Vogel "Pract. Org. Chem." 3ª edición, Longmans, Green and Co. Ltd.(Londres) 1956, p. 497.
- (41) E.C. Horning y A.F. Finelli, Org. Synth. Coll. 2ª edición, Jhon Wiley and Sons, Inc.(Londres) 1967, vol IV, p. 461.
- (42) R. Adams y A.F. Thal, Ibid. vol I, p. 436.
- (43) Ibid. p. 270.
- (44) E.B. Barnett y C.A. Lawrence, J. Chem. Soc. 1935, 1104.
- (45) A.C. Cope y F.M. Hancock, J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 2644.
- (46) L.F. Fieser y M. Fieser, "Reagents for Organic Syntheses" Jhon Wiley and Sons, Inc. (Nueva York) 1967, vol I, p. 662.
- (47) D.G. Coe, S.R. Landauer y H.N. Rydon, J. Chem. Soc. 1954, 2281.
- (48) R.L. Augustine "Catalytic Hydrogenation" Marcel Dekker, Inc. (Nueva York) 1965, p. 147.
- (49) G. Braun, Org. Synth. Coll. 2ª edición, Jhon Wiley and Son, Inc. (Londres) 1967, vol I, p.431.

(50) L.F. Fieser y M. Fieser "Reagents for Org. Synth." Jhon Wiley and Sons, Inc. (Nueva York) 1967, vol L, p. 949.

(51) Ibid. p. 811.

(52) A. Vogel, "Pract. Org. Chem." 3ª edición, Longmans, Green and Co. Ltd. (Londres), 1956, p. 198.

(53) Acerca de derivados dihidrofenantrénicos con los 4 metilos en las posiciones 9, 10, vease la tesis de J. Bar-tual, Universidad de Barcelona, Febrero 1968.