

УДК 547.514.71

## СИНТЕЗ 5',6',7',7a'-ТЕТРАГИДРОСПИРО[ЦИКЛОГЕКСАН-1,4'-ИНДЕН]-2'(1'H)-ОНА И 1',2',6',7'-ТЕТРАГИДРОСПИРО[ЦИКЛОГЕКСАН-1,4'-ИНДЕН]-3'(5'H)-ОНА

А.Ф. Асаченко, Д.С. Кононович, А.З. Воскобойников

(кафедра органической химии; e-mail: voskoboy@org.chem.msu.ru)

В работе представлены методы синтеза двух тетрагидроинданонов, имеющих спироциклическую структуру.

**Ключевые слова:** тетрагидроинданоны, спиро-соединения.

Циклопентаденильный лиганд ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) – один из наиболее распространенных лигандов в металлоорганической химии переходных металлов [1]. Легкость синтеза стабильных комплексов, содержащих одно или более циклопентаденильных колец, а также возможность варьировать стерические и электронные свойства таких лигандов путем введения соответствующих заместителей привели к стремительному развитию химии циклопентаденильных комплексов металлов.

Особое место занимают циркониевые комплексы на основе лигандов, содержащих 4,5,6,7-тетрагидроинденильный фрагмент. Такие цирконоцены, активированные метилалюмоксаном (МАО), проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации олефинов [2], а рацемические *анса*-цирконоцены, т.е. *бис*-циклопентаденильные комплексы циркония, содержащие короткий мостик между двумя циклопентаденильными лигандами, не претерпевают эимеризацию в условиях полимеризации, а также в условиях фотохимических и термических реакций [3]. 4,5,6,7-Тетрагидроиндены могут быть легко получены из соединений, в которых циклогексановое кольцо сопряжено с цикlopентеноном [4]. Взаимодействие литийорганических соединений с кето-группой этих субстратов позволяет ввести алкильный или арильный заместитель в структуру 4,5,6,7-тетрагидроиндена.

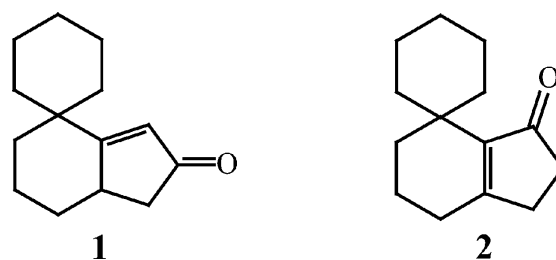
Цель данного исследования – разработка методов синтеза 5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[циклогексан-1,4'-инден]-2'(1'H)-она (1) и 1',2',6',7'-тетрагидроспиро[циклогексан-1,4'-инден]-3'(5'H)-она (2).

### Результаты и их обсуждение

Синтез цикlopентенона 1 был осуществлен в соответствии со схемой 1. На первой стадии для получе-

ния спиросистемы было проведено алкилирование циклогексанона дибромпентаном [5]. Реакция проходит с выходом 85% при кипячении в бензоле в течение 5 ч в присутствии 2 экв.  $\text{KO}^t\text{Bu}$ .  $\alpha$ -Бромкетон 4 получен с практически количественным выходом бромированием спиро[5,5]ундекано-1 (3) в эфире. Реакция 4 с натриевой солью этилацетоацетата приводит к образованию этил 3-оксо-2-(1-оксо-спиро[5.5]ундец-2-ил)бутаноата (5). На этой стадии не ставилась цель получить аналитически чистый продукт, а поэтому была выделена смесь продукта реакции (соединения 5) и исходного этилацетоацетата, которую затем вводили в реакцию декарбоксилирования под действием  $\text{KOH}$  в кипящем водном этаноле. Таким образом, был получен 1,4-дикетон 6 с общим выходом 42% в расчете на циклогексанон 3. Следует отметить, что в условиях декарбоксилирования не наблюдалась внутримолекулярная конденсация дикетона 6, которая, по-видимому, требует использования более сильного основания, чем  $\text{KOH}$  в водно-этанольной среде. Действительно, целевой цикlopентенон 1 был получен при кипячении 6 с 1,2 экв.  $\text{KO}^t\text{Bu}$  в течение 3,5 ч в среде бензола. Цикlopентанон 1 в виде жел-

Схема 1



того масла был выделен с выходом 72% с использованием колоночной хроматографии на силикагеле.

Следует отметить, что 1,4-дикетон **6** был синтезирован также с использованием альтернативного подхода, показанного на схеме 2. Исходный триметил(спиро[5,5]ундец-1-ен-1-алокси)силан (**7**) был получен с использованием стандартной методики синтеза силиловых эфиров кетонов [6]. В соответствии с этим методом спиро[5,5]ундекан-1-он (**3**) вводили в реакцию с триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина в качестве основания. Это позволило получить силиловый эфир **7** с выходом 82% за 48 ч кипячения в сухом ДМФА. Реакцию между силиловым эфиром **7** и 2-нитропропеном проводили в присутствии  $TiCl_4$  в  $CH_2Cl_2$  при  $-80^\circ C$ . Полученную таким образом реакционную смесь разбавляли водой, а затем кипятили в течение 3 ч. Эта процедура позволила получить 1,4-дикетон **6** с выходом 47% (или 38% в расчете на исходный циклогексанон **3**).

Наконец, циклопентенон **2**, изомерный соединению **1**, был получен согласно схеме 3. Ключевой стадией этого синтеза является кислотно-катализируемая циклизация Назарова с участием соответствующего дивинилкетона **10** [7]. На первой стадии спиро[5,5]ундекан-1-он (**3**) вводили в реакцию с 2,2,2-трибром-

1,3,2-бензодиоксафосфолом в среде хлористого метилена [8]. На этой стадии винилбромид **8** был получен с выходом 88%. Последующая реакция литийорганического реагента, полученного добавлением  $tBuLi$  к винилбромиду **8** в смеси ТГФ-гексан при  $-80^\circ C$ , с акролеином давала дивинилкарбинол **9** с выходом 84%. Окисление дивинилкарбинола под действием активированного диоксида марганца в эфире приводит к образованию дивинилкетона **10** с практически количественным выходом. Наконец, циклопентенон **2** был получен в результате циклизации Назарова субстрата **10** в присутствии  $SnCl_4$  в хлористом метилена. Продукт был выделен методом колоночной хроматографии с выходом 96%. Следует отметить, что проведение реакции Назарова в среде концентрированной фосфорной или серной кислоты позволяет получать целевой продукт с меньшими выходами.

В результате проведенного исследования удалось разработать удобные методы синтеза 5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[циклогексан-1,4'-инден]-2'(1'H)-она (**1**) и 1',2',6',7'-тетрагидроспиро[циклогексан-1,4'-инден]-3'(5'H)-она (**2**). Соединение **1** было получено из спиро[5,5]ундекан-1-она двумя способами с общим выходом 30 и 28% соответственно. В первом случае на

Схема 2

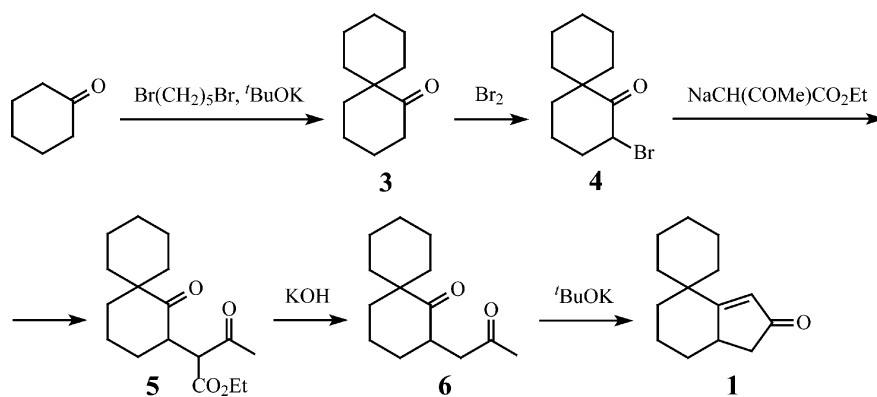


Схема 3

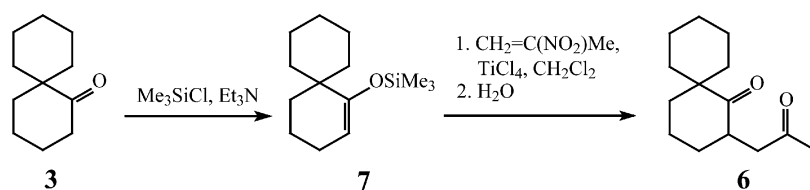
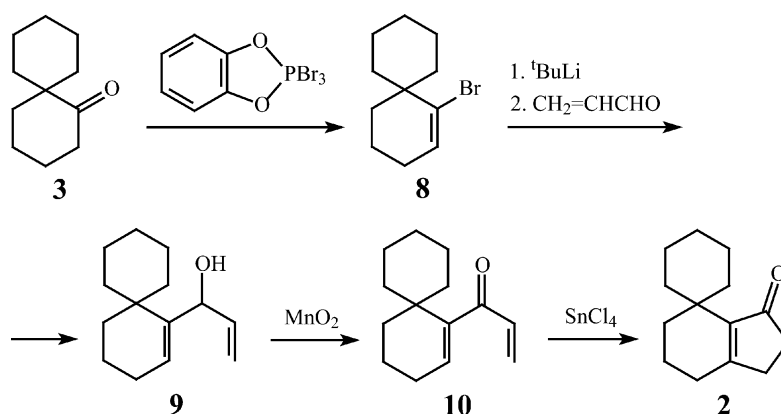


Схема 4



всех четырех стадиях используются доступные и недорогие реагенты, а несколько стадий удастся осуществить без выделения аналитически чистых полупродуктов. Второй метод, хотя и позволяет получить целевой продукт в три стадии, является менее предпочтительным. Изомерный циклопентенон **2** был получен в четыре стадии из спиро[5,5]ундекан-1-она с общим выходом 71%.

#### Экспериментальная часть

Все эксперименты с участием чувствительных к следам влаги и кислорода соединений выполняли в атмосфере аргона, используя стандартную технику Шленка. Тетрагидрофуран и диэтиловый эфир выдерживали над КОН, а затем перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Тoluол и гексан выдерживали, а затем перегоняли над металлическим натрием. Хлористый метилен перегоняли над P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Спектры ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре "Bruker Avance 400 DPX" с рабочей частотой 400 и 100 МГц соответственно. Химические сдвиги указаны относительно сигнала ТМС. Элементный анализ проводили на приборе "CHN-O-Rapid analyzer" ("Heracus").

#### Спиро[5,5]ундеканон-1 (3) [5]

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 1 литр, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, поместили 39,2 г (0,40 моль) циклогексанона и 92 г (0,40 моль) 1,5-дибромпентана и 1 г *трет*-бутилата калия. Сразу после разогревания смеси в колбу было добавлено 500 мл сухого бензола и 88,2 г *трет*-бутилата калия. Таким образом, суммарно было добавлено

89,2 г (0,80 моль) *трет*-бутилата калия. Смесь кипятили 5 ч, после чего охладили до комнатной температуры и добавили 350 мл 0,5 М НСl. Органический слой отделили, водную фазу разбавили 1 л воды и экстрагировали бензолом (2×100 мл). Объединенные органические фракции промыли водой (2×100 мл), высушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упарили на роторном испарителе. Остаток перегнали в вакууме масляного насоса, собирая фракцию, кипящую при 72–78°C, 1 мм рт. ст. Получено 56,4 г (85%) бесцветной жидкости. Рассчитано для C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (%): С (79,46); Н (10,91). Найдено: С (79,40); Н (11,02). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.39 (т, J = 6.5 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>C=O), 1.92–1.79 (м, 4H), 1.75–1.65 (м, 4H), 1.53–1.44 (м, 4H), 1.44–1.29 (м, 4H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): δ 216.90 (CO), 48.92, 38.57, 33.65, 28.17, 26.25, 21.98, 20.55.

#### 2-Бромспиро[5.5]ундекан-1-он (4)

К раствору 30,4 г (0,183 моль) спиро[5,5]ундекан-1-она в 200 мл сухого Et<sub>2</sub>O медленно добавили 9,3 мл (0,183 моль) брома при 0°C. Получили практически бесцветный прозрачный раствор. Диэтиловый эфир упарили на роторном испарителе при температуре водяной бани 35°C. Для удаления остатков НВr и Et<sub>2</sub>O в реакционную смесь добавили 100 мл гексана с последующим упариванием на роторном испарителе. Эту процедуру повторили еще 2 раза. Продукт **4** был использован без дальнейшей очистки. Рассчитано для C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>BrO (%): С (53,89); Н (6,99). Найдено: С (53,07); Н (7,22). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): δ 4.95 (дд, J = 5.5, 12.5 Гц, 1H, CHBr), 2.65–2.55 (м, 1H), 2.07 (дд, J = 4.0, 12.5 Гц), 2.05–1.83 (м, 4H), 1.78–1.64 (м, 2H), 1.62–1.33 (м, 6H), 1.32–1.17 (м, 2H).

**Этиловый эфир 3-оксо-2-(1-окоспиро[5,5]ундец-2-ил)масляной кислоты (5)**

В колбу, содержащую 250 мл сухого бензола, добавили 8,4 г (0,365 моль) мелко нарезанного металлического натрия, а затем при комнатной температуре 95,2 г (0,732 моль) этилацетоацетата. Смесь довели до кипения и поддерживали в этом состоянии до полного растворения оставшегося натрия. Затем смесь охладили до комнатной температуры и добавили раствор 44,9 г (0,183 моль) 2-бромспиро[5,5]ундекан-1-она в 120 мл сухого бензола. Полученную смесь кипятили в течение 2 ч, охладили и добавили 200 мл воды. Водную и органическую фазы разделили. Водную фазу экстрагировали 2×100 мл бензола. Объединенные органические фракции промыли водой, сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а затем упарили на роторном испарителе. Получили 119,2 г смеси этилацетоацетата и этилового эфира 3-оксо-2-(1-окоспиро[5,5]ундец-2-ил)масляной кислоты. Эта смесь без дальнейшей очистки была использована на следующей стадии.

**2-(2-Оксипропил)спиро[5,5]ундекан-1-он (6)**

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, в атмосфере аргона поместили 119,2 г смеси соединения 5 и этилацетоацетата, полученного на предыдущей стадии, раствор 116 г КОН в смеси 600 мл воды и 600 мл метанола. Полученную смесь кипятили в течение 6 ч, затем охладили до комнатной температуры и добавили 200 мл хлористого метилена. Водную и органическую фазы разделили. Водную фазу экстрагировали 2×100 мл хлористого метилена. Объединенные органические фракции сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , затем упарили на роторном испарителе. 1,4-Дикетон (6) был выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле 60А (40–63 мкм, элюент: гексан–этилацетат–хлористый метилен в объемном соотношении 2:1:1) в виде желтого масла (17,1 г, 42%). Рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (%): С (75,63); Н, 9,97. Найдено: С (75,84); Н (10,13).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.35–3.25 (м, 1Н,  $\text{CHCO}$ ), 2.92 (дд,  $J = 17.5$  Гц,  $J = 8.5$  Гц, 1Н,  $\text{CHH}'\text{COMe}$ ), 2.20 (с, 3Н, Me), 2.10 (дд,  $J = 17.5$  Гц,  $J = 4.5$  Гц, 1Н,  $\text{CHH}'\text{COMe}$ ), 2.06–1.82 (м, 4Н), 1.72–1.52 (м, 4Н), 1.50–1.22 (м, 7Н), 1.08–0.98 (м, 1Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  215.98 (CO), 207.38 (CO), 48.96, 43.32, 41.97, 34.88, 33.99, 33.84, 30.28, 26.13, 22.08, 21.89, 20.42.

**5',6',7',7a'-Тетрагидроспиро[циклогексан-1,4'-инден]-2'(1'Н)-он (1)**

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником, поместили в атмосфере аргона 10 г (0,045 моль) 2-(2-оксипропил)спиро[5,5]ундекан-1-она, 250 мл сухого бензола и 6,05 г (0,054 моль) трет-бутилата калия. Реакционную смесь кипятили в течение 3,5 ч, затем охладили до комнатной температуры и добавили 100 мл воды. Отделили органический слой, промыли его водой (2×50 мл), высушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , затем упарили на роторном испарителе. Спиро-соединение было выделено методом колоночной хроматографии на силикагеле 60А (40–63 мкм, элюент: гексан–этилацетат–хлористый метилен в объемном соотношении 4:1:1). Получено 6,63 г (72%) желтого масла, смесь двух изомеров. Рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$  (%): С (82,30); Н (9,87). Найдено (%): С (81,78); Н (9,71).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.90 (с, 1Н,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 5.80 (с, 1Н,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 2.91–2.83 (м, 1Н,  $\text{CHH}'\text{CO}$ ), 2.79–2.72 (м, 1Н,  $\text{CHH}'\text{CO}$ ), 2.57 (д,  $J = 6.5$  Гц, 1Н,  $\text{CHH}'\text{CO}$ ), 2.52 (д,  $J = 6.5$  Гц, 1Н,  $\text{CHH}'\text{CO}$ ), 2.35–2.10 (м, 6Н), 2.00–0.80 (м, 28Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  209.69 (C=O), 209.38 (C=O), 183.06, 176.73, 127.24, 125.99, 52.66, 42.33, 38.30, 38.10, 36.83, 36.31, 36.19, 33.35, 31.41, 30.34, 26.34, 26.18, 24.19, 21.83, 21.70, 21.43, 21.23, 20.71, 20.59.

**Триметил(спиро[5,5]ундец-1-ен-1-алокси)силан (7)**

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, в атмосфере аргона поместили 16,6 г (0,10 моль) спиро[5,5]ундеканона-1, 40 мл абс. ДМФА, 33,4 мл (0,24 моль) триэтиламина и 15,3 мл (0,12 моль) триметилхлорсилана. Смесь кипятили в течение 48 ч, после чего охладили, добавили 50 мл гексана, а затем промыли холодным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (3×50 мл). Органический слой отделили, водный экстрагировали гексаном (3×50 мл). Объединенные органические фракции промыли 100 мл холодной 0,5 М соляной кислоты, 100 мл раствора  $\text{NaHCO}_3$ , высушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а затем упарили на роторном испарителе. Остаток перегнали на вакууме масляного насоса, собирая фракцию, кипящую при 77–79°C, 1 мм рт. ст. Получено 19,5 г (82%) бесцветной жидкости. Рассчитано (%) для  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (%): С (70,52); Н (10,99). Найдено

(%): С, 70.40; Н, 11.20%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.75 (т,  $J = 4.0$  Гц, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 2.02–1.96 (м, 2H), 1.72 (дт,  $J = 4.0$  Гц,  $J = 13.0$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 1.67–1.60 (м, 3H), 1.56–1.46 (м, 4H), 1.42 (дт,  $J = 3.5$  Гц,  $J = 13.0$  Гц, 2H), 1.32 (д,  $J = 12.5$  Гц, 2H), 1.22–1.09 (м, 1H), 0.21(с, 9H,  $\text{OSiMe}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  157.25 (C–OTMS), 102.42 ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ), 38.00, 33.40, 31.32, 26.03, 24.38, 21.47, 18.99, 0.46.

### 2-(2-Оксопропил)спиро[5,5]ундекан-1-он (6)

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и термометром, в атмосфере аргона поместили 5,70 мл (52,5 ммоль)  $\text{TiCl}_4$  и 125 мл безводного хлористого метилена. Полученный раствор охладили до  $-80^\circ\text{C}$ , а затем добавляли по каплям при интенсивном перемешивании 5,25 г (60,4 ммоль) 2-нитропропена. Смесь перемешивали при этой температуре еще 20 мин, а затем медленно по каплям добавили 12,5 г (52,5 ммоль) триметил(спиро[5,5]ундец-1-ен-1-алокси)силана. Полученную смесь нагрели до  $-5^\circ\text{C}$ , заменили капельную воронку на обратный холодильник, добавили 75 мл воды и кипятили в течение 3 ч. После охлаждения реакционной смеси органический слой отделили, а водный экстрагировали хлористым метиленом ( $3 \times 50$  мл). Объединенные органические фракции промыли  $2 \times 50$  мл воды, высушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , затем упарили на роторном испарителе. Продукт (5,49 г, 47%) в виде желтого масла был выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле 60А (40–63 мкм, элюент: гексан–хлористый метилен в объемном соотношении 1:1). Рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (%): С (75,63); Н (9,97). Найдено (%): С (75,75); Н (10,09)%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.35–3.25 (м, 1H,  $\text{CHCO}$ ), 2.92 (дд,  $J = 17.5$  Гц,  $J = 8.5$  Гц, 1H,  $\text{CHN}'\text{COMe}$ ), 2.20 (с, 3H, Me), 2.10 (дд,  $J = 17.5$  Гц,  $J = 4.5$  Гц, 1H,  $\text{CHN}'\text{COMe}$ ), 2.06–1.82 (м, 4H), 1.72–1.52 (м, 4H), 1.50–1.22 (м, 7H), 1.08–0.98 (м, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  215.98 (CO), 207.38 (CO), 48.96, 43.32, 41.97, 34.88, 33.99, 33.84, 30.28, 26.13, 22.08, 21.89, 20.42.

### 1-Бромоспиро[5,5]ундец-1-ен (8)

К раствору 32,2 г (0,147 моль) 2-бром-1,2,3-бензодифосфола в 100 мл сухого хлористого метилена медленно добавили раствор 6,9 мл (0,134 моль) брома в 50 мл хлористого метилена при  $0^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь перемешивали еще в течение 30 мин, а затем быстро прилили 22,2 г (0,134 моль) спиро[5,5]ундекан-1-она. Полученную смесь перемешивали при

комнатной температуре в течение 2 ч, затем промыли насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ . Органическую фазу отделили, промыли  $2 \times 100$  мл воды, высушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и наконец упарили на роторном испарителе. Спиро-соединение **8** (27 г, 88%) в виде светло-желтого масла было выделено методом колоночной хроматографии на силикагеле 60А (40–63 мкм, элюент: гексан). Рассчитано для  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Br}$  (%): С (57,65); Н (7,48). Найдено (%): С (57,75); Н (7,29).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.06 (т,  $J = 4.0$  Гц, 1H,  $\text{CHCBr}$ ), 2.02 (дт,  $J = 4.5$ , 6.0 Гц, 2H), 1.85–1.75 (м, 4H), 1.67–1.50 (м, 5H), 1.47–1.34 (м, 4H), 1.21–1.09 (м, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  137.49 (CBr), 130.16 ( $\text{CH}=\text{CBr}$ ), 40.53, 34.83, 31.94, 28.41, 25.52, 21.22, 18.33.

### 1-Спиро[5,5]ундец-1-ен-1-илпроп-2-ен-1-ол (9)

К раствору 5,0 г (21,8 ммоль) 1-бромоспиро[5,5]ундец-1-ена в 100 мл сухого ТГФ при  $-80^\circ\text{C}$  медленно добавили 25,7 мл 1,7 М раствора (43,6 ммоль) третбутилата лития в гексане. Смесь перемешивали дополнительно в течение 1 ч при  $-80^\circ\text{C}$ , а затем добавили по каплям в течение 5 мин раствор 3,7 г (65,4 ммоль) акролеина в 20 мл ТГФ. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры, добавили 200 мл воды и 50 мл диэтилового эфира. Отделили органический слой, водный экстрагировали  $2 \times 50$  мл эфира. Объединенные органические фракции сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а затем упарили на роторном испарителе. Продукт (3,8 г, 84% выход) в виде светло-желтого масла был выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле 60А (40–63 мкм, элюент: гексан–хлористый метилен в объемном соотношении 4:1). Рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  (%): С (81,50); Н (10,75). Найдено (%): С (81,28); Н (11,05).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.92–5.82 (м, 2H,  $\text{CH}=\text{CCHON}$  и  $\text{CHCHON}$ ), 5.30 (дт,  $J = 17.0$ , 1.5 Гц, 1H,  $\text{CHN}'=\text{CHCHON}$ ), 5.09 (дт,  $J = 10.5$ , 1.5 Гц, 1H,  $\text{CHN}'=\text{CHCHON}$ ), 4.76 (шир. с, 1H, OH), 2.01 (дт,  $J = 4.0$ , 6.0 Гц, 2H), 1.76–1.59 (м, 4H), 1.57–1.40 (м, 9H), 1.33–1.25 (м, 1H), 1.20–1.07 (м, 1H).

### 1-Спиро[5,5]ундец-1-ен-1-илпроп-2-ен-1-он (10)

К раствору 1,6 г (7,75 ммоль) 1-спиро[5,5]ундец-1-ен-1-илпроп-2-ен-1-ола в 30 мл сухого гексана при  $-40^\circ\text{C}$  добавили порциями в течение 0,5 ч 3,4 г (38,8 ммоль) активированного диоксида марганца. Реакционную смесь перемешивали дополнительно 1 ч, а затем кипятили в течение 16 ч. После охлаждения смеси отфильтровали от избытка диоксида марганца. Фильтрат упарили на роторном испарителе. Про-

дукт (1,52 г, 96%) в виде бесцветного масла был выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле 60А (40–63 мкм, элюент: гексан–хлористый метилен в объемном соотношении 4:1). Рассчитано для  $C_{14}H_{20}O$  (%): С (82,30); Н (9,87). Найдено (%): С (81,99); Н (10,23).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.61 (дд,  $J = 10.5, 17.5$  Гц, 1H, СНСО), 6.37 (т,  $J = 4.0$  Гц, 1H, СН=ССО), 6.12 (дд,  $J = 1.5, 17.0$  Гц, 1H, СНН'СНСО), 5.75 (дд,  $J = 1.5, 10.5$  Гц, 1H, СНН'СНСО), 2.17 (дт,  $J = 4.0, 6.2$  Гц, 2H), 2.07 (дт,  $J = 4.5, 12.5$  Гц, 2H), 1.72–1.66 (м, 2H), 1.66–1.56 (м, 3H), 1.52–1.40 (м, 4H), 1.35 (шир. д,  $J = 14.0$  Гц, 2H), 1.29–1.16 (м, 1H).  $^{13}C$  ЯМР ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  196.42 (СО), 147.26 (С=СО), 137.70 (СНСО), 136.67 (СН=ССО), 128.56 (СН<sub>2</sub>=СНСО), 37.07, 33.60, 30.28, 25.93, 25.59, 21.38, 17.47.

**1',2',6',7'-Тетрагидроспиро[циклогексан-1,4'-инден]-3'(5'H)-он (2)**

К раствору 15,2 г (74,5 ммоль) 1-спиро[5.5]ундец-1-ен-1-илпроп-2-ен-1-она в 150 мл сухого хлористого

метилена при  $-80^\circ C$  добавили по каплям 38,9 г (0,149 моль) четыреххлористого олова. Перемешивали реакционную смесь в течение 4 ч при комнатной температуре, а затем добавили 200 мл холодной воды. Отделили органический слой, водный экстрагировали 2×50 мл хлористого метилена. Объединенные органические фракции промыли раствором  $NaHCO_3$ , высушили над безводным  $Na_2SO_4$ , а затем упарили на ротаторном испарителе. Получили красное масло. Циклопентенон **2** (14,0 г, 92% выход) в виде желтого масла был выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле 60А (40–63 мкм, элюент: гексан–хлористый метилен в объемном соотношении 4:1). Рассчитано для  $C_{14}H_{20}O$  (%): С (82,30); Н (9,87). Найдено (%): С (82,06); Н (9,62).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.73–2.63 (м, 2H), 2.07–2.04 (м, 2H), 1.87–1.80 (м, 4H), 1.74–1.68 (м, 1H), 1.65–1.57 (м, 4H), 1.56–1.42 (м, 5H), 2.38–2.28 (м, 2H).  $^{13}C$  ЯМР ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  206.57 (СО), 171.67 (С=ССО), 144.69 (ССО), 35.12, 35.03, 32.86, 31.36, 29.36, 29.09, 26.09, 21.85, 18.94.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. N.Y., 1988.
2. Brintzinger H.H., Kaminsky W., Sinn H. Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization. Berlin, 1988. P. 249.
3. Kaminsky W. // J. Mol. Cat. A: Chemical. 1996. **112**. P. 37.
4. (a) Halterman R.L., Ramsey T.M. // J. Organomet. Chem. 1994. **465**. P. 175. (б) Halterman R.L., Schumann H., Dubner F. // J. Organomet. Chem. 2000. **604**. P. 12. (в) Halterman R.L., Ramsey T.M., Pailes N.A., Khan M.A. // J. Organomet. Chem. 1995. **497**. P. 43.
5. Fujita T., Watanabe S., Sakamoto M., Hashimoto H. // Chemistry & Industry. 1986. P. 427.
6. Leahy E. M. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. N.Y., 2001.
7. Denmark S. E. // Comprehensive Organic Synthesis. Pergamon. 1991. **5**. P. 751.
8. Gluck-Walther S., Jarosch O., Szeimies G. // Eur. J. Org. Chem. 1998. **3**. P. 493.

Поступила в редакцию 11.10.2010

**SYNTHESIS OF 5',6',7',7A'-TETRAHYDROSPIRO[CYCLOHEXANE-1,4'-INDEN]-2'(1'H)-ONE AND 1',2',6',7'-TETRAHYDROSPIRO[CYCLOHEXANE-1,4'-INDEN]-3'(5'H)-ONE**

**A.F. Asachenco, D.S. Kononovich, A.Z. Voskoboynicov**

(Division of Organic Chemistry)

**Preparations of two tetrahydroindenes, being spiro-compounds, are described.**

**Key words:** tetrahydroindenonones, spiro-compounds.

**Сведения об авторах:** Асаченко Андрей Федорович – ст. науч. сотр. института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, канд. хим. наук; Кононович Дмитрий Сергеевич – мл. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ; Воскобойников Александр Зельманович – вед. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (voskoboy@org.chem.msu.ru).