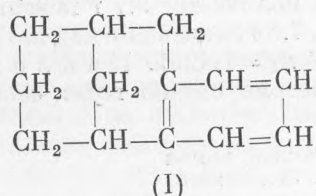


Н. В. ЕЛАГИНА и академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

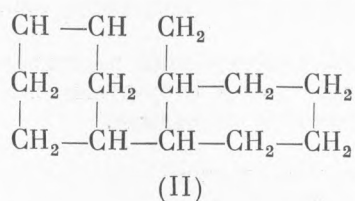
**О КОНТАКТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ БЕНЗ-БИЦИКЛО-НОНЕНА**

Кук и Хьюетт <sup>(1)</sup> недавно показали, что при цикло-дегидратации трех изомерных карбинолов, —1-бензил-циклогексанола-1, 2-бензил-циклогексанола-1 и фенил-циклогексил-карбинола,—образуется один и тот же углеводород предельного характера—бенз-бицикло-нонен, являющийся производным бицикло-(1,3,3)-нонана. Этот углеводород, химизм образования которого путем отщепления воды из трех изомерных карбинолов остается неясным, представляет значительный теоретический интерес, так как обладает чрезвычайно оригинальным строением, установленным названными авторами. Они убедились, что этот углеводород не есть гекса-гидрофлюорен. В основе его строения лежит бицикло-(1,3,3)-нонен, два углеродных атома которого приняли участие в образовании бензольного ядра в трициклической молекуле бенз-бицикло-нонена (I):



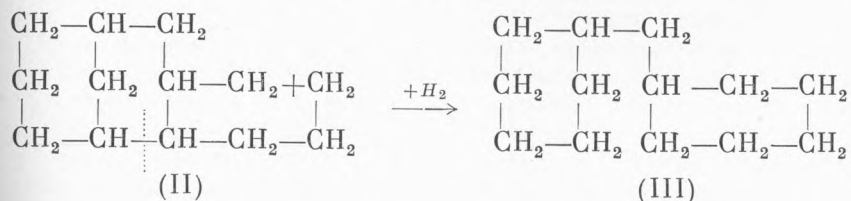
Кук и Хьюетт замечают, что такое строение бенз-бицикло-нонена должно обуславливать более или менее значительное напряжение в системе этого углеводорода вследствие отклонения от нормального направления в бицикло-нонене валентностей двух атомов углерода, принимающих участие в строении ароматического кольца в этой трициклической молекуле. Далее они указывают, что бенз-бицикло-нонен не дегидрируется селеном и пассивно ведет себя по отношению к платиновой черни при 300°, а также не дегидрируется платинированным асбестом даже при 340—360°. На основании прежних наших исследований можно было теоретически ожидать, что и бенз-бицикло-нонен должен претерпевать в зависимости от температуры при контакте с платиной или палладием гидрогенизационный и дегидрогенизационный катализ. В работе Зелинского и Иванова, не опубликованной пока, было найдено, что бицикло-(1, 3, 3)-нонан Меервейна дегидрируется при 300° в контакте с платинированным углем до пропилбензола, и этим было установлено, что несмотря на отсутствие напряжения в системе бицикло-нонана и его относительной устойчивости одно из шестичленных колец дегидрируется, а другое, присоединяя два атома водорода, размыкается и возникает ароматический углеводород.

Бенз-бицикло-нонен был приготовлен нами цикло-дегидратацией 1-бензил-циклогексанола-1 при нагревании с фосфорным ангидридом, с хорошим выходом. Полным гидрированием бенз-бицикло-нонена рассчитывали получить гексагидро-бенз-бицикло-нонен (II):



С этой целью бенз-бицикло-нонен, — т. к. 121—123°/14мм;  $n_D^{21} = 1.5431$  и  $d_4^{21} = 0.9848$ , — медленно проводился над палладированным активным углем, сначала при 250°, а затем при 220°. После нескольких контактирований получился катализатор с сильно сниженной рефракцией:  $n_D^{20} = 1.4957$ . Для удаления оставшегося невосстановленным бенз-бицикло-нонена катализатор был обработан моногидратом несколько раз и очищенный вполне предельный углеводород имел следующие свойства: т. к. 247—249°/743 мм;  $n_D^{21} = 1.4764$ ;  $d_4^{21} = 0.8769$ . Эти константы указывают, что полученный нами углеводород имеет состав  $C_{13}H_{24}$ , а не  $C_{13}H_{22}$ , как мы ожидали. Найденная молекулярная рефракция его 58.00, теория же для  $C_{13}H_{24}$  требует 57.83.

Таким образом к бенз-бицикло-нонену присоединилось не шесть, а восемь атомов водорода, что повело к размыканию одного из шестичленных колец в ожидаемом нами гекса-гидро-бенз-бицикло-нонене. Ближайшее исследование показало, что разрыв произошел в определенном месте промежуточного гексаметиленового кольца в трициклической системе гекса-гидро-бенз-бицикло-нонена, который благодаря такому разрыву превратился в дицикло-гексил-метан (III):



Факт этот представляет теоретический интерес: в конденсированной вполне насыщенной трициклической системе 2.3-тетраметил-бицикло-(1, 3, 3)-нонана (II), состоящей из гексаметиленовых колец, одно из них легко расщепляется под влиянием контактного гидрирования.

На основании прежних наших (2) данных дицикло-гексил-метан имеет такие свойства: т. к. 250—252°/760 мм.;  $n_D^{20} = 1.4752$  и  $d_4^{20} = 0.8750$ ;  $M_D = 58.05$ .

Углеводород же, полученный контактной гидрогенизацией бенз-бицикло-нонена, показал почти такие же константы: т. к. 247—249°/743 мм;  $n_D^{21} = 1.4764$ ;  $d_4^{21} = 0.8769$ ;  $M_D = 57.99$ .

Мы некоторое время тому назад нашли (2), что дицикло-гексил-метан в условиях дегидрогенизационного катализа превращается в флюорен. Для доказательства, что пергидрированный продукт восстановления бенз-бицикло-нонена действительно есть дицикло-гексил-метан, мы подвергли его контакту с платинированным активным углем при 300° и убедились, что он нацело перешел, потеряв 14 атомов водорода, в флюорен с т. пл. 114°.

Таким образом нами установлено, что своеобразно построенная трициклическая молекула бенз-бицикло-нонена контактным гидрированием легко превращается через промежуточную фазу гекса-гидро-бенз-бицикло-нонена в дицикло-гексил-метан, который в процессе дегидрогенизации контактом дает трициклическую конденсированную систему флюорена.

Не прибегая к сильно действующим реагентам, мы осуществили все эти превращения в присутствии и отсутствии свободного водорода простым контактом с платиной или палладием.

Лаборатория органической химии  
им. акад. Н. Д. Зелинского.  
Московский государственный университет.

Поступило  
9 V 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Cook a. Hewett, Journ. Chem. Soc., 1098 (1933); Cook a. Hewett, Journ. Chem. Soc., 62 (1936). <sup>2</sup> Зелинский, Тиц и Гавердовская, Бер., 59, 2590 (1926).