

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и М. Ю. ЛУКИНА

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЦИКЛОБУТАНА

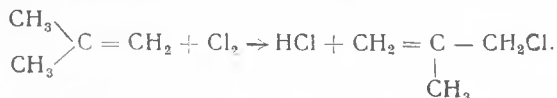
Число синтезированных до сих пор углеводородов ряда циклобутана невелико, и свойства их не во всех случаях установлены с достаточной точностью.

Сам циклобутан был впервые синтезирован Вильштеттером ⁽¹⁾, остальные известные гомологи циклобутана были впервые получены русскими учеными. Метилциклобутан был почти одновременно синтезирован О. Г. Филиповым ⁽²⁾ и Н. Я. Демьяновым и М. Н. Дояренко ⁽³⁾, этилциклобутан — Н. М. Кижнером ⁽⁴⁾, *n*-пропилциклобутан — Н. Д. Зелинским и Б. А. Казанским ⁽⁵⁾, изопропилциклобутан — Б. А. Казанским ⁽⁶⁾, изобутилциклобутан — Б. А. Казанским и В. П. Гольмовым ⁽⁷⁾. До сих пор упоминаемый в иностранных ⁽⁸⁾ и советских ⁽⁹⁾ справочниках 3-циклобутилпентан на самом деле таковым не является и представляет собою изомерный ему углеводород с пятичленным циклом, как это было установлено получившим его впервые Н. М. Кижнером ⁽¹⁰⁾.

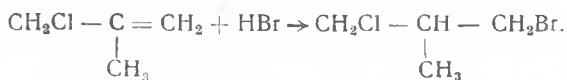
Из двузамещенных гомологов циклобутана известен только 1,2-диизопропилциклобутан, полученный С. В. Лебедевым гидрированием соответствующего димера несимметричного диметилааллена ⁽¹¹⁾. Углеводород, полученный Н. Д. Зелинским и М. Б. Туровой-Поляк ⁽¹²⁾ при действии хлористого алюминия на циклогексан и обладающий, по их предположению, строением 1,2-диметилциклобутана, повидимому, не индивидуален и представляет собою смесь нескольких углеводородов.

Нам казалось интересным синтезировать некоторые простейшие двузамещенные гомологи циклобутана, чтобы продолжить изучение углеводородов этого ряда, о которых пока известно очень немного, как это видно из сказанного выше. В первую очередь мы синтезировали 1,3-диметилциклобутан и 1-метил-3-этилциклобутан — каждый в виде двух стереоизомеров, а из побочных продуктов при их синтезе — ди-[3-метилциклобутил]-метан, который разделить на стереоизомеры не удалось. В настоящей статье мы вкратце описываем синтез этих углеводородов и их свойства, не касаясь деталей получения и свойств многочисленных промежуточных соединений, чему будет посвящено особое сообщение.

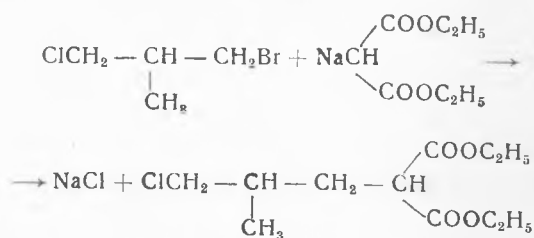
Углеводороды синтезировались по следующей схеме. Из изобутилена и хлора был получен метилдихлорид



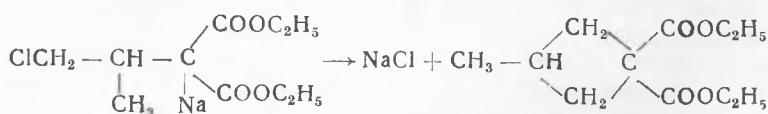
К последнему в присутствии перекиси бензоила присоединен газобразный бромистый водород против правила Марковникова; при этом образовался 1-хлор-3-бром-2-метилпропан:



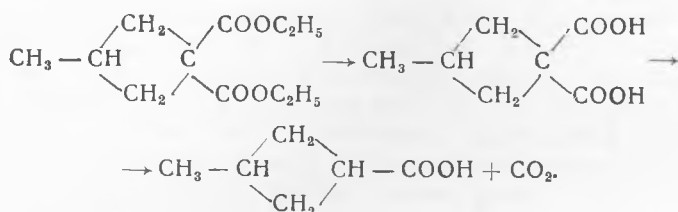
Хлоробромид в присутствии натрия и двукратного избытка малонового эфира, по В. П. Гольмову и Б. А. Казанскому (13), превращен в γ-хлоризобутилмалоновый эфир с выходом в 70% на взятый хлоробромид, или 81% на прореагировавший:



Из последнего эфира с выходом в 63%, считая на хлоробромид, получен диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-3, 3-карбоновой кислоты:

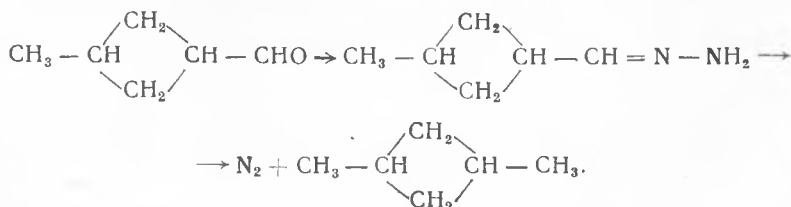
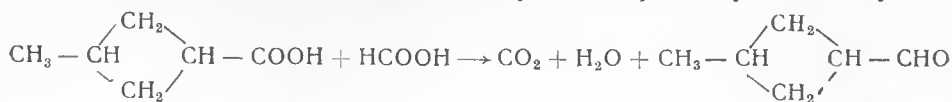


который нагреванием с спиртовым раствором едкого кали омылен. Подкислением минеральной кислотой из калиевой соли выделена 1-метилциклобутан-3,3-дикарбоновая кислота с выходом 97—99% на эфир. Дикарбоновая кислота декарбоксилирована нагреванием на масляной бане до 210° в течение 30 мин., и из нее с 95% выходом получена 1-метилциклобутан-3-карбоновая кислота



Всего этой кислоты получено 732 г; она и явилась исходным веществом для синтеза углеводов.

1,3-диметилциклобутан синтезирован разложением гидразона альдегида 1-метилциклобутан-3-карбоновой кислоты по Кижнеру. Альдегид получался каталитически в присутствии закиси марганца пропусканием паров смеси 1-метилциклобутан-3-карбоновой и муравьиной кислот (1 : 3) через трубку с катализатором при 360°. Выход альдегида около 60%, считая на 1-метилциклобутан-3-карбоновую кислоту.



Углеводород очищался от примеси основания промыванием сначала уксусной, а затем разбавленной серной кислотой. После высуши-

вания хлористым кальцием он перегонялся в пределах 57,5—61,0° (749 мм) и имел $n_D^{20} = 1,3908$; $d_4^{20} = 0,7057$, $MR_D = 28,30$, вычислено для C_6H_{12} 27,71.

При перегонке 53,4 г углеводорода на колонке в 50 теоретических тарелок удалось выделить в чистом виде транс- и цис-изомеры 1,3-диметилциклобутана.

Транс-1,3-диметилциклобутан (18,8 г) кипел при 57,4—57,6° (760 мм) и имел $n_D^{20} = 1,3896$; $d_4^{20} = 0,7016$; $MR_D = 28,39$, вычислено для C_6H_{12} 27,71, инкремент MR_D 0,68.

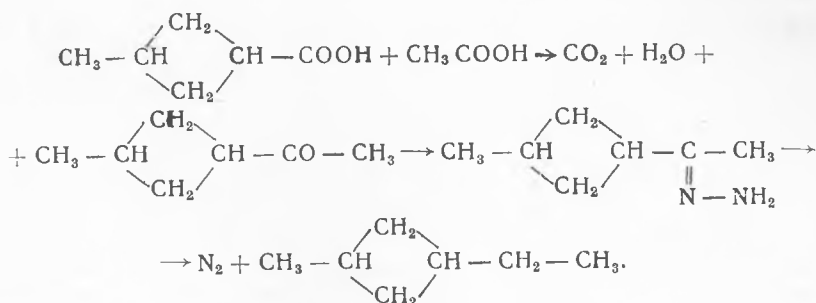
2,170 мг вещества: 22,450 мг CO_2 ; 9,315 мг H_2O
 7,735 мг вещества: 24,210 мг CO_2 ; 9,950 мг H_2O
 Найдено %: С 85,45, 85,42; Н 14,39, 14,53
 C_6H_{12} . Вычислено %: С 85,62; Н 14,38

Цис-1,3-диметилциклобутан (9,05 г) кипел при 60,5—60,6° (760 мм) и имел $n_D^{20} = 1,3933$; $d_4^{20} = 0,7106$; $MR_D = 28,26$, вычислено для C_6H_{12} 27,71, инкремент MR_D 0,55.

5,710 мг вещества: 17,945 мг CO_2 ; 7,255 мг H_2O
 6,165 мг вещества: 19,345 мг CO_2 ; 7,975 мг H_2O
 Найдено %: С 85,63, 85,76; Н 14,47, 14,21
 C_6H_{12} . Вычислено %: С 85,62; Н 14,38

Определение конфигурации транс- и цис-изомеров произведено на основании правила Ауверса — Скита (¹⁴), согласно которому у циклических соединений транс-изомер имеет более низкие константы, но более высокую молекулярную рефракцию, а цис-изомер — более высокие константы, но более низкую молекулярную рефракцию.

1-метил-3-этилциклобутан получался разложением гидразона 1-метил-3-ацетилциклобутана по Кижнеру. Кетон был синтезирован по Сабатье и Майлю (¹⁵) пропусканием паров 1-метилциклобутан-3-карбоновой и уксусной кислот (1:3) при 400° через трубку с закисью марганца и очищен через бисульфитное соединение. Выход кетона 70—75%.



Углеводород очищался таким же образом, как и 1,3-диметилциклобутан, и перегонялся в присутствии металлического натрия. Т. кип. 87,9—91,6° (753 мм); $n_D^{20} = 1,4019$; $d_4^{20} = 0,7262$; $MR_D = 32,88$, вычислено для C_7H_{14} 32,32.

Перегонкой на колонке в 50 теоретических тарелок выделены цис- и транс-изомеры.

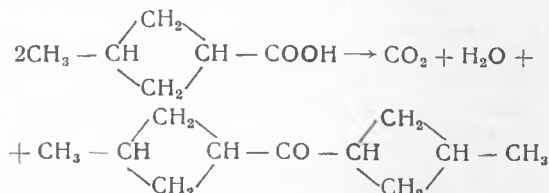
Транс-1-метил-3-этилциклобутан (17,4 г) кипит при 87,9—88,1° (760 мм) и имеет $n_D^{20} = 1,4005$; $d_4^{20} = 0,7224$; $MR_D = 32,96$, вычислено для C_7H_{14} 32,32, инкремент MR_D 0,64.

2,810 мг вещества: 8,815 мг CO_2 ; 3,615 мг H_2O
 5,830 мг вещества: 18,295 мг CO_2 ; 7,505 мг H_2O
 Найдено %: С 85,61, 85,64; Н 14,39, 14,40
 C_7H_{14} . Вычислено %: С 85,62; Н 14,38

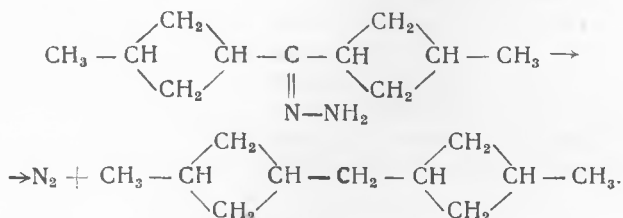
Цис 1-метил-3-этилциклобутан (7,8 г) кипит при 91,0—91,1° (760 мм) и имеет $n_D^{20}=1,4043$; $d_4^{20}=0,7316$; $MR_D=32,81$, вычислено для C_7H_{14} 32,32, инкремент MR_D 0,49.

3,070 мг вещества: 9,625 мг CO_2 ; 3,915 мг H_2O
 2,830 мг вещества: 8,870 мг CO_2 ; 3,650 мг H_2O
 Найдено %: С 85,56, 85,53; Н 14,27, 14,43
 C_7H_{14} . Вычислено %: С 85, 62; Н 14,38

Ди-[3-метилциклобутил]-метан. Во всех опытах получения альдегида 1-метилциклобутан-3-карбоновой кислоты и 1-метил-3-ацетилциклобутана всегда, правда, в очень небольших количествах, получался ди-[3-метилциклобутил]-кетон.



Его же можно получить и пропуская одну 1-метилциклобутан-3-карбоновую кислоты через трубку с закисью марганца, нагретую до 415°. Кетон перегоняется в пределах от 218 до 223° (759 мм) и не дает кристаллического бисульфитного соединения. Из него был получен гидразон, а из гидразона, по Кижнеру, ди-[3-метилциклобутил]-метан



Углеводород (в виде смеси стереоизомеров) перегонялся в пределах 178—184° (747,3 мм) и имел $n_D^{20}=1,4402$; $d_4^{20}=0,8027$; $MR_D=49,98$, вычислено для $C_{11}H_{20}$ 48,56, инкремент MR_D 1,42, что в пересчете на одно циклобутановое кольцо составляет 0,71.

5,820 мг вещества: 18,490 мг CO_2 ; 6,885 мг H_2O
 7,790 мг вещества: 24,675 мг CO_2 ; 9,205 мг H_2O
 Найдено %: С 86,70, 86,44; Н 13,24, 13,22
 $C_{11}H_{20}$. Вычислено %: С 86,75; Н 13,25

Ввиду небольшого количества углеводорода и высокой температуры кипения мы не пытались выделить перегонкой его стереоизомеры.

Поступило
 21 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Willstätter u. J. Bruce, Ber., **40**, 3982 (1907). ² О. Г. Филипов, ЖРХО, **46**, 1141 (1914). ³ Н. Я. Демьянов и М. Н. Дояренко, ЖРХО, **45**, 176 (1913). ⁴ Н. М. Кижнер, ЖРХО, **45**, 973 (1913). ⁵ Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский, ЖРХО, **59**, 659 (1927). ⁶ Б. А. Казанский, ЖОХ, **6**, 1598 (1936). ⁷ Б. А. Казанский и В. П. Гольмов, ДАН, **34**, 214 (1942). ⁸ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 2, N.-Y., 1940, p. 49—52; M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, N.-Y., 1943, p. 108—109. ⁹ Р. Д. Оболенцев, Физико-химические константы компонентов моторных топлив, М.—Л., 1943, стр. 34. ¹⁰ Н. М. Кижнер, ЖРХО, **43**, 1149 (1911). ¹¹ С. В. Лебедев, ЖРХО, **43**, 820 (1911). ¹² Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, **6**, 666 (1932). ¹³ В. П. Гольмов и Б. А. Казанский, ДАН, **33**, 37 (1941). ¹⁴ K. Auwers, Lieb. Ann., **420**, 91 (1920); A. Skita, Ber., **53**, 1792 (1920). ¹⁵ P. Sabatier et A. Mailhe, C. R., **154**, 561 (1912); **158**, 880, 985 (1914).