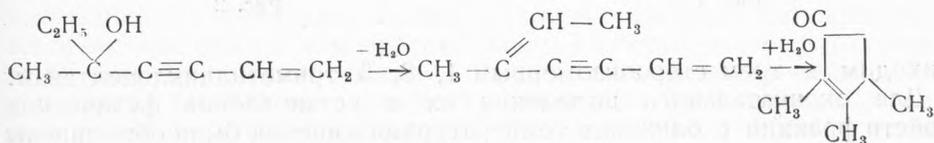


Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. В. КОПЕРИНА
и М. И. БАТУЕВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 1, 2, 3-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНОВ

Литературные данные о 1, 2, 3-триметилциклопентане (¹⁻³) очень недостаточны, а об индивидуальных стереоизомерах его совсем ничего неизвестно.

Для синтеза 1, 2, 3-триметилциклопентана мы воспользовались открытой И. Н. Назаровым и сотрудниками (⁴⁻⁶) реакцией циклогидратации замещенных гексадиен-1, 5-инов-3 в замещенные циклопентеноны. Мы синтезировали 2, 3, 4-триметилциклопентен-2-он-1 по такой схеме:



Строение его было установлено И. Н. Назаровым и А. И. Кузнецовой (⁴) путем окисления.

Исходя из наблюдений Скита (⁷) и Ауверса (⁸), что соединения с двойными связями в цикле гидрируются в кислой среде с образованием, главным образом, цис-изомеров, а в нейтральной — транс-изомеров, мы подвергли непредельный кетон гидрированию в разных условиях. Оказалось, что в присутствии платинированного угля с добавлением разных количеств платинохлористоводородной кислоты из него получались разного состава смеси предельного углеводорода, предельных кетона и спирта. При разгонке на колонке в 27 теоретических тарелок углеводородной части, полученной в разных опытах, выяснилось, что она состояла из трех фракций, кипевших в основном при 110, 118 и 122°. Относительные количества их зависят от того, какова была кислотность среды при гидрировании, как это видно из кривых разгонки (рис. 1): I (сильно кислая среда) и II (слабо кислая среда).

В сильно кислой среде фракции 110, 118 и 122° образуются в приблизительно равных количествах, в слабо кислой среде заметно преобладает фракция 110°.

Из образовавшейся, наряду с углеводородами, смеси предельных спирта и кетона последний выделялся в виде семикарбазона. Регенерированный из него кетон был превращен в углеводород по Кижнеру,

и при перегонке его снова выделялись фракции с т. кип. 110, 118 и 122°, но с заметным преобладанием фракции с т. кип. 118°.

Предельный спирт дегидратировался нагреванием с кристаллической щавелевой кислотой, полученный олефин гидрировался в присутствии платинированного угля при 160°, и предельный углеводород при разгонке на колонке в 27 теоретических тарелок целиком перегнался при 110°.

При гидрировании непредельного кетона в автоклаве с катализатором Ренея получился предельный спирт. Предельный углеводород, полученный его дегидратацией и гидрированием олефина в указанных выше условиях, при разгонке снова дал фракции 110, 118 и 122° с значительным преобладанием первой и только следами последней.

Все перечисленные наблюдения привели нас к выводу, что, исходя из 2,3,4-триметилциклопентен-2-она-1, мы различными путями

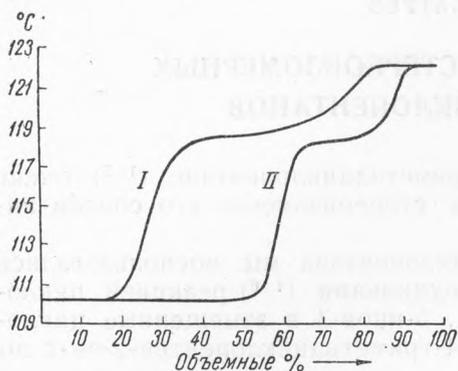


Рис. 1

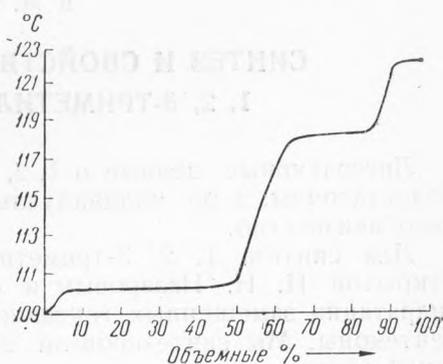


Рис. 2

приходим к трем стереоизомерным 1, 2, 3-триметилциклопентанам.

Для окончательного выделения их и установления физических свойств фракции с близкими температурами кипения были объединены

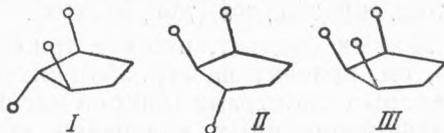
Таблица I

	Т. кип. в °С	Давление в мм Hg	Количество г	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D вычислен.	MR_D найден.	Анилин-овая точка °С	С %	Н %
I	110,2—111,3	760	29,5	1,4140	0,7540	36,94	37,16	57,8	85,61	14,41
II	118,0—118,2	760	14,7	1,4216	0,7695	36,94	36,98	51,2	85,62	14,55
III	122,0—122,1	760	4,4	1,4150	0,7766	36,94	36,92	47,0	86,03	14,27
Для C_8H_{16} вычислено %:									85,68	14,32

и еще раз последовательно перегнаны на колонке в 57 теоретических тарелок. Результаты перегонки приведены на кривой (рис. 2) и в табл. 1.

Ни один из этих углеводородов в контакте с платинированным углем при 300—305° не выделяет водорода, следовательно, они не могут быть отнесены к ряду циклогексана. Различие в их физиче-

ских свойства объясняется относительным расположением в пространстве трех метильных групп:



Согласно правилу Ауверса⁽⁹⁾—Скита⁽¹⁰⁾, цис-изомерным полиметилновым углеводородам отвечают наивысшая температура кипения, более высокие показатели преломления и удельный вес и самая низкая молекулярная рефракция. Эти свойства характеризуют углеводород III, который следует считать 1^с, 2^с, 3^с-триметилциклопентаном. Низкие константы и повышенная молекулярная рефракция характеризуют транс-изомеры. Углеводороду I, обладающему самыми низкими константами и наиболее высокой молекулярной рефракцией, следует приписать поэтому строение 1^с, 2^т, 3^с-триметилциклопентана. Тогда на долю углеводорода II остается структура 1^с, 2^с, 3^т-триметилциклопентана.

Изменение значений анилиновых точек углеводородов I—III подтверждает это заключение, если принять во внимание, что цис-изомерные полиметилены имеют более низкие анилиновые точки, а транс-изомерные — более высокие⁽¹¹⁾.

Все три углеводорода были исследованы М. И. Батуевым методом комбинационного рассеяния света. Спектры рассеяния получены на трехпризмном спектрографе Цейсса с средней камерой, $f=27$. Дисперсия аппарата 27 Å/мм для $\lambda=4390$ Å и 47 Å/мм для $\lambda=4940$ Å. Источником света служила ртутная кварцевая лампа ПРК-2.

В качестве возбуждающей линии была выбрана $\lambda=4358$ Å; спектры снимались с стеклянным синим фильтром Цейсса. Компарирование их производилось на компараторе Аббе—Цейсса (разность отсчета до 0,001 мм). Интенсивность линии определялась на быстродействующем фотометре Цейсса методом фотографической фотометрии. Для снимков марок в качестве эталонного источника употреблялось люминесцирующее цериное стекло, которое снималось с черным фильтром, пропускающим область около 3650 см⁻¹. Интенсивность линии циклогексана 802 см⁻¹ была условно принята равной 250.

Все три углеводорода безусловно относятся к ряду циклопентана, поскольку во всех трех спектрах имеется основная пульсирующая частота циклопентанового кольца (890 см⁻¹)⁽¹²⁾, которая для наших углеводородов I, II и III несколько понижена и ослаблена по интенсивности: 877 (26), 867 (28) и 868 (34). Такое снижение легко объяснить замещением трех водородов кольца тремя более тяжелыми метильными группами.

Спектры комбинационного рассеяния света стереоизомеров 1, 2, 3-триметилциклопентана таковы*.

I. $\Delta\nu$: 227 (0), 259 (21 s), 286 (0), 297 (0), 318 (2), 357 (4ф), 376 (4ф), 403 (4ф), 421 (4ф), 495 (33), 520 (22), 603 (18), 682 (0), 766 (30), 812 (20), 844 (0), 877 (26 s), 914 (0), 944 (14s), 986 (19), 1027 (2), 1057 (20), 1076 (20), 1092 (10), 1136 (0), 1158 (28), 1186 (0), 1207 (21), 1328 (21), 1349 (19), 1383 (0), 1459 (58), 2725 (0), 2786 (0), 2846 (30), 2869 (240), 2914 (30), 2928 (70ф), 2954 (220).

II. $\Delta\nu$: 190 (0), 249 (10), 264 (12), 279 (10ф), 303 (14), 341 (14), 407 (14), 465 (14), 516 (21), 547 (0), 564 (14s), 582 (4ф), 597 (4ф), 747 (50), 763 (22), 844 (11s), 867 (28 s), 916 (3), 946 (19ф), 966 (19ф), 982 (19ф), 1011 (19ф), 1041 (19ф), 1082 (26), 1109 (20), 1144 (20), 1169 (23), 1188 (23), 1200 (20), 1268 (3ф), 1290 (4ф), 1304 (18ф), 1336 (19), 1359 (19), 1374 (3), 1453 (59), 1472 (27), 2720 (0), 2782 (0), 2851 (0), 2868 (210), 2905 (70ф), 2969 (70ф), 2934 (70ф), 2957 (200ф).

* s — широкая линия; s — резкая линия; дв — двойная; ф — фон.

III. $\Delta\nu$: 221 (0), 238 (2), 257 (2), 310 (12), 359 (4), 451 (0), 468 (32), 485 (0), 499 (0), 550 (0), 589 (19 ϕ), 607 (19 ϕ), 631 (0), 747 (4), 763 (50), 788 (0), 868 (34s), 902 (0), 923 (0), 938 (0), 952 (0 δ), 964 (24s), 986 (15), 1015 (24s), 1030 (12 δ), 1077 (4), 1109 (19), 1155 (18), 1173 (18), 1197 (4), 1255 (18), 1280 (0), 1306 (23), 1349 (15), 1378 (0), 1450 (49), 1469 (25), 2783 (0), 2871 (180), 2895 (70 ϕ), 2908 (70 ϕ), 293 (70 ϕ), 2961 (190).

Из приведенных данных следует, что все три спектра существенно различны (рис. 3, см. вклейку на стр. 858); интересно сопоставить между собою их спектры с спектрами транс- и цис-1, 2-диметилциклопентана в области деформационных колебаний углеродной цепочки (табл. 2).

Отсутствие линий с частотами 520 см^{-1} у цис-1, 2-диметил циклопентана и углеводорода III и наличие их у транс-1, 2-диметил циклопентана и углеводородов I и II подтверждает сделанное выше заключение, что углеводород III не имеет ни одной группы в транс-положении к соседним метилам и, следовательно, является 1 c , 2 c , 3 c -триметилциклопентаном, а углеводороды I и II такие группы имеют. Наличие в спектрах транс-1, 2-диметилциклопентана и углеводорода I одинаковых дублетов указывает, что последнему углеводороду

Таблица 2
Частоты в области 460—550 см^{-1}
у стереоизомеров 1, 2, 3-триметилциклопентана
и цис-транс-1,
2-диметилциклопентанов

1, 2-диметилциклопентан		1, 2, 3-триметилциклопентан		
транс-	цис-	1 c , 2 t , 3 $^-$	1 c , 2 c , 3 t	1 c , 2 c , 3 c
437 (35)	496 (16)	495 (33)	465 (14)	468 (32)
527 (5)	—	520 (22)	516 (21)	—

нужно приписать строение 1 c , 2 t , 3 c -триметилциклопентана. Наличие в спектрах углеводородов II и III аналогичных (несколько сниженных сравнительно с частотой 496 цис-1, 2-диметилциклопентана) частот 465 (14) и 468 (32) заставляет считать, что в углеводороде II имеются соседние метильные группы в цис-положении и что ему отвечает строение 1 c , 2 c , 3 t -триметилциклопентана. Таким образом, данные спектрального исследования подтверждают выводы о строении углеводородов I, II и III, сделанные выше.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
9 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский и Н. Н. Лепешкин, ЖРХО, **33**, 549, 565 (1901)
A. W. Crossley, N. Renouf, J. Chem. Soc., **89**, 26 (1906). ³ I. F. Eijkman, C.,
1907, II, 1205. ⁴ И. Н. Назаров и А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН,
№ 6, 392 (1942). ⁵ И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, № 5,
389 (1943). ⁶ И. Н. Назаров и И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 65
(1944). ⁷ A. Skita, Lieb. Ann., **431**, I (1923). ⁸ K. Auwers, F. Dersch, J. pr-
Chem. (2), **124**, 209 (1930). ⁹ K. Auwers, Lieb. Ann., **420**, 91 (1920). ¹⁰ A. Skita,
Ber., **53**, 1792 (1920). ¹¹ M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons,
N. Y. City, 1943, p. 113 и след. ¹² П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Була-
нова, О. П. Соловова, М. Б. Турова-Поляк и Б. А. Казанский, Изв.
АН СССР, ОХН, № 1, 7 (1946).