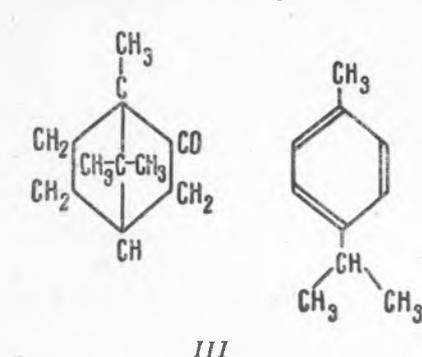
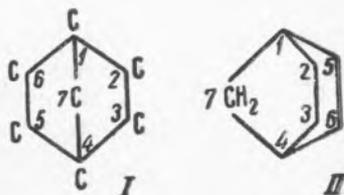


Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. В. КОПЕРИНА и М. И. БАТУЕВ

### О СТРОЕНИИ БИЦИКЛО-(1,2,2)-ГЕПТАНА

Бицикло-(1, 2, 2)-гептан, или норкамфан, является родоначальником многочисленных бициклических углеводородов — камфана, изокамфана, фенхана, изоборнилана — и их кислородных производных — камфоры, фенхона, борнеолов и т. д. Последние, как известно, являются распространенными природными веществами. Углеродный скелет бицикло-(1, 2, 2)-гептана, выраженный проекционной формулой I, можно рассматривать как шестичленное кольцо, симметрично разделенное углеродным мостиком, соединяющим атомы кольца 1 и 4.

Со стереохимической точки строения его можно трактовать как цис-форму циклогексана, зафиксированную в пространстве при помощи метиленовой группы, или как комбинацию двух пятичленных углеводородных циклов, соединенных друг с другом так, что три углеродных атома (1, 4 и 7)



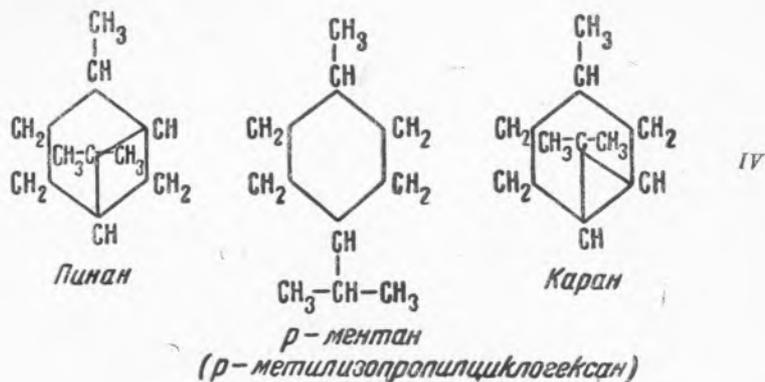
являются общими для обоих колец (формула II). Известно, что при действии таких энергичных дегидратирующих агентов, как фосфорный ангидрид или хлористый цинк, на камфору, являющуюся производным бицикло-(1, 2, 2)-гептана, имеет место переход ее в *p*-цимол (1) (III):

Фенхон переходит при таком же воздействии в *m*-цимол (2). Эти реакции указывают на „шестичленную“ природу камфоры, а следовательно, и бицикло-(1, 2, 2)-гептана, и побуждают ставить его в один ряд с пинаном и караном, связь которых с циклогексаном несомненна (IV):

Однако эти реакции протекают при довольно высоких температурах и приводят к образованию одновременно целого ряда продуктов, что говорит об их сложной природе и возможности различных промежуточных стадий; тем не менее, они обычно приводятся как довод в пользу генетической связи между скелетами камфана и ментана.

С другой стороны, в некоторых отношениях производные бицикло-(1, 2, 2)-гептана ведут себя так, как если бы они вовсе не содержали шестичленного кольца. Одним из характернейших и легко осуществляемых превращений соединений, содержащих это кольцо, как известно, является легкий переход их в ароматические соединения

с отщеплением водорода в присутствии таких катализаторов, как платина, палладий или никель, отложенный на окиси алюминия. Работами Н. Д. Зелинского и его школы показана широкая применимость реакции каталитической дегидрогенизации к различным производным циклогексана (3). В частности, Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина



показали, что пинан и каран в этих условиях легко превращаются в цимол (4) и, следовательно, должны быть отнесены к производным гидрированного цимола.

Однако фенхан и изоборнилан, подобно другим углеводородам, не содержащим шестичленного кольца, остаются неизменными

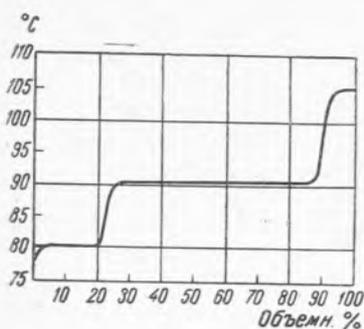


Рис. 1

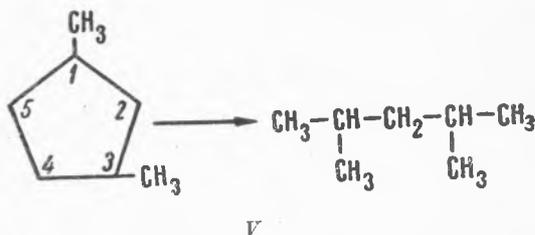
в тех же условиях (4). Точно так же Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ (5) показали, что простейший гомолог бицикло-(1, 2, 2)-гептана — 2-метилбицикло-(1, 2, 2)-гептан также не подвергается каталитической дегидрогенизации с образованием ароматических углеводородов и, наоборот, гидрируется с расщеплением связей, образующих его циклы, если контакт его с платиной осуществлять в присутствии водорода.

При этом сначала образуются углеводороды ряда циклопентана за счет расщепления одного из пятичленных колец, а затем парафины за счет расщепления обоих с присоединением водорода. Ни циклопентаны, ни парафины, образующиеся при этом, в работах Н. Д. Зелинского, Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ и позже Б. А. Казанского и Н. Г. Черновой (6) подробно изучению не подвергались.

После того как за последние годы Б. А. Казанским, Т. Ф. Булановой (7) и З. А. Румянцевой (8) были подробно исследованы условия гидрирования циклопентана и его гомологов с расщеплением кольца и установлены основные закономерности этой реакции в зависимости от строения углеводородов, можно полагать, что расщепление пятичленного цикла в условиях каталитической гидрогенизации с образованием парафиновых углеводородов является столь же характерной реакцией для углеводородов ряда циклопентана, как образование ароматических углеводородов с отщеплением водорода в условиях каталитической дегидрогенизации для углеводородов ряда циклогексана.

Поэтому мы решили подробно изучить процесс гидрирования самого бицикло-(1, 2, 2)-гептана, рассматривая его, на основании наших более ранних работ, как 1,3-двузамещенный циклопентан. В работе Б. А. Казанского и З. А. Румянцевой было показано, что в 1,3-диметилциклопентане расщеплению подвергается главным образом связь между 4 и 5 атомами углерода в цикле — наиболее удаленная от заместителя. При этом образуется 2,4-диметилпентан.

Каждая из связей, непосредственно примыкающих к заместителям, расщепляется в меньшей степени. Если эта правильность распространяется и на бицикло-(1, 2, 2)-гептан, то следует ожидать, что в нем расщеплению будут преимущественно подвергаться связи 2—3 или 5—6. И в том, и в другом случае должен образоваться 1,3-диметилциклопентан, который далее может превращаться главным образом в 2,4-диметилпентан. Расщепление связей 1—2, 4—3, 1—5 и 4—6 должно привести к этилциклопентану; расщепление связей 4—7 и 1—7 — к метилциклогексану и далее — к толуолу.



При проведении гидрирования бицикло-(1, 2, 2)-гептана в умеренных условиях можно ожидать, что образуются только перечисленные первичные продукты реакции, которые без особого труда могут быть разделены с помощью эффективно действующей колонки, так как 2,4-диметилпентан кипит при 80,8° С, 1,3-диметилциклопентан при 90,8°, этилциклопентан при 103,4°, толуол при 110,6° (при 760 мм).

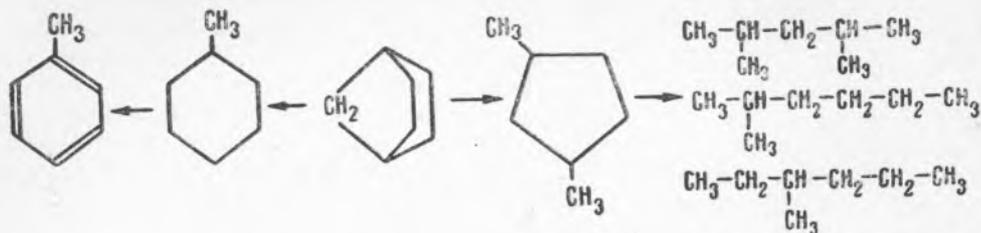
Реакцию гидрирования бициклогептана можно провести при температурах от 225 до 280° в присутствии платинированного угля и получить при этом смесь углеводородов, которая, судя по данным разгонки, состоит приблизительно на 24% из 2,4-диметилпентана, на 60% из 1,3-диметилциклопентана, на 3—4% из толуола и на 10% из смеси 2-метилгексана и 3-метилгексана. Это следует из данных табл. 1 и из кривой разгонки (рис. 1).

Таблица 1

№ фракций	Т. кип. при 760 мм в °С	Количество		Свойства фракции		
		мл	%	$n_D^{20}$	анилиновая точка	формолитовая реакция на ароматику
1	78,0— 80,2	1,8	3,0	1,3835	71,8	Слаб.
2	80,2— 80,8	11,2	18,6	1,3818	77,8	Нет
3	80,8— 90,2	2,9	4,8	1,3925	66,4	»
4	90,2— 90,8	37,0	61,3	1,4052	54,0	»
5	90,8—104,2	3,3	5,5	1,4473	10,4	Сильн.
6	104,2—104,7	1,8	3,0	1,4610	—	Оч. сильн.
7	Остаток в колонке	2,2	3,7	1,4740	—	» »

Судя по температурам кипения и другим физическим константам, фракции 1 и 2 состоят почти целиком из 2,4-диметилпентана, фракция 4 — из 1,3-диметилциклопентана с примесью 2-метилгексана и 3-метилгексана, фракции 6 и 7 — из смеси приблизительно равных количеств непрореагировавшего бицикло-(1, 2, 2)-гептана и толуола, как это показало подробное исследование их. Этилциклопентана по дан-

ным разгонки обнаружить не удалось. Таким образом, расщепление С—С—связей бицикло-(1, 2, 2)-гептана в условиях каталитического гидрирования протекает по схеме VI:



причем реакция идет в подавляющей степени по направлениям, указанным правыми стрелками, т. е. бицикло-(1, 2, 2)-гептан действительно ведет себя как 1,3-замещенный циклопентан, гидрирующийся с разрывом С—С-связей согласно указанной выше закономерности.

Толуол при описываемой реакции образуется в очень малом количестве, что свидетельствует об особой устойчивости к гидрированию 1—7 и 4—7 С—С-связей бицикло-(1, 2, 2) гептана, большей, чем этого можно было бы ожидать по аналогии с известной нам картиной гидрирования подобных связей 1,3-диметилциклопентана.

Хорошо гармонирует с только что приведенными наблюдениями спектр комбинационного рассеяния света бицикло-(1, 2, 2)-гептана. Оказалось, что он не содержит каких-либо элементов, характерных для спектров, отвечающих системам циклогексана, метилциклогексана, диметилциклогексанов, в частности, в нем отсутствует основная пульсирующая частота циклогексана  $802\text{ см}^{-1}$ , отличающаяся большой интенсивностью. Зато имеется основная частота циклопентанового кольца  $879\text{ см}^{-1}$ , правда, несколько сниженная по сравнению с самим циклопентаном ( $899\text{ см}^{-1}$ ); вблизи от нее появляется интенсивная частота  $923\text{ см}^{-1}$ . Их можно рассматривать как частоты симметричного и антисимметричного колебаний двух связанных в молекулу бицикло-(1, 2, 3)-гептана циклопентановых колец.

Подробные данные по синтезу, гидрированию и спектру комбинационного рассеяния света бицикло-(1, 2, 2)-гептана и бицикло-(1, 2, 2)-гептана-2 будут опубликованы нами позднее. Рассмотрение спектральных данных приводит нас к заключению, что с точки зрения динамических соотношений бициклогептан состоит из двух несколько деформированных циклопентановых колец с тремя общими атомами углерода.

Таким образом, совершенно независимо, на основании чисто физических данных и на основании изучения химических превращений, мы приходим к выводу, что бицикло-(1, 2, 2)-гептан является типичным производным циклопентана и только с чисто формальной точки зрения может быть рассматриваем как „эндометилен-циклогексан“ — циклогексан с метиленовым мостиком, соединяющим 1-й и 4-й углеродные атомы кольца.

Поступило  
6 VIII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Fittig, Kibrick u. Jilke. *Ann. Chem. Pharm.*, **145**, 129 (1869). <sup>2</sup> O. Wallach, *Lieb. Ann.*, **275**, 157 (1893). <sup>3</sup> Н. Д. Зелинский, *Избр. тр.*, **2**, стр. 45—128, изд. АН СССР, М.—Л., 1941. <sup>4</sup> Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина, *Избр. тр. Н. Д. Зелинского*, **2**, стр. 162, изд. АН СССР, М.—Л., 1941. <sup>5</sup> Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, *ЖОХ*, **4**, 168 (1934). <sup>6</sup> Б. А. Казанский и Н. Г. Чернова, *ЖОХ*, **8**, 651 (1938). <sup>7</sup> Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1**, 29 (1947). <sup>8</sup> Б. А. Казанский и З. А. Румянцева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **2**, 183; **5**, 473; **5**, 483 (1947).