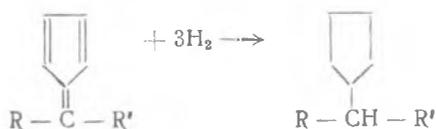


Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и Ф. Н. ГАХАНОВ

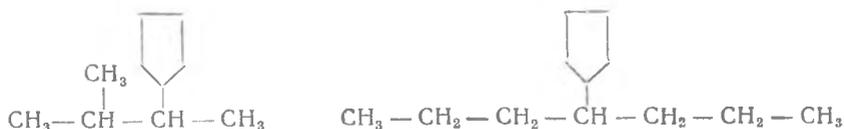
О НЕКОТОРЫХ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ ГОМОЛОГАХ
ЦИКЛОПЕНТАНА С РАЗВЕТВЛЕННОЙ БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ

В 1936 г. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и К. М. Гнатенко (1) гидрированием диметилфульвена, диэтилфульвена и дифенилфульвена синтезировали изопропилциклопентан, втор.-бутилциклопентан, 3-циклопентилпентан и дифенилциклопентилметан:



и показали, что этот путь является простым и удобным способом синтеза гомологов циклопентана с разветвленными боковыми цепями.

Число синтезированных таким образом углеводородов ряда циклопентана с тех пор почти не увеличилось, а между тем, детальное исследование бензиновых и лигроиновых фракций нефти с каждым годом прогрессирует, и для идентификации встречающихся в них индивидуальных углеводородов ряда циклопентана необходимо иметь синтетические образцы, которые могли бы служить эталонами для сравнения с ними выделяемых из нефти углеводородов. В настоящей работе мы описываем получение и свойства двух новых углеводородов ряда циклопентана — 2-метил-3-циклопентилбутана и 4-циклопентилгептана, синтезированных из соответствующих фульвенов путем каталитического гидрирования последних:



1. 2-метил-3-циклопентилбутан. Исходный метилизопропилфульвен получался конденсацией циклопентадиена с метилизопропилкетонем. Последний готовился из ацетоуксусного эфира через диметилацетоуксусный с его последующим кетонным расщеплением, а также прямой кетонизацией изомасляной кислоты в смеси с уксусной по Н. Д. Зелинскому и Е. М. Ряхиной (2). Полученный обоими путями метилизопропилкетон обладал сходными свойствами. Приводим константы образца, синтезированного каталитической кетонизацией смеси кислот: т. кип. 93—94° (756 мм), $n_D^{20} = 1,3888$, $d_4^{20} = 0,8041$, $MR_D = 25,31$ (вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 25,30).

Конденсация циклопентадиена с метилизопропилкетонем проходила в спиртовой среде в присутствии алкоголята натрия. После ее окончания с водяным паром отгонялся сперва спирт, а затем фульвен, который после промывания водой и сушки сернокислым магнием кипел в вакууме при $67-68^{\circ}$ (10 мм) и имел $n_D^{20} = 1,5325$. Выход фульвена около 55%, считая на циклопентадиен. Всего получено около 40 г фульвена.

Фульвен гидрировался двумя способами: в спиртовом растворе в присутствии платиновой черни при обыкновенном давлении и в автоклаве под давлением водорода в присутствии никеля Ренея.

Гидрирование фульвена с платиной проходило в стеклянной утке емкостью около 100 мл, куда помещалось несколько грамм фульвена, 10% от его веса платиновой черни и свежеперегнанный спирт в 15—20-кратном количестве по сравнению с объемом фульвена. Воздух из утки вытеснялся электролитическим водородом, и качалка, на которой она была закреплена, приводилась в движение. Количество поглощенного водорода замерялось газовой бюреткой с делениями на 0,1 мл. В первый период гидрирования поглощение водорода проис-

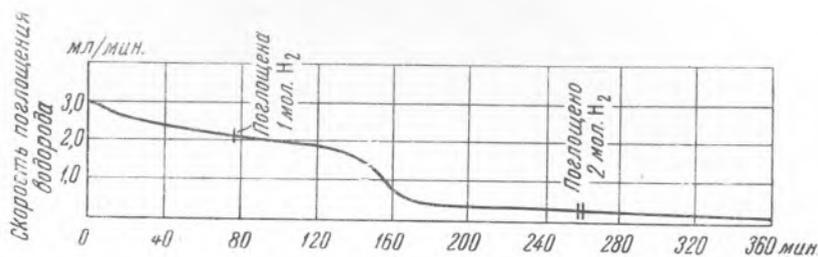


Рис. 1

ходило со скоростью около 3,0 мл в минуту. С течением времени поглощение водорода становилось медленнее и под конец опыта, иногда продолжавшегося в течение 10 час., составляло всего 0,1—0,2 мл в минуту. Кривая, выражающая зависимость скорости поглощения водорода от времени (рис. 1), не обнаруживала никаких резких переломов, которые характеризовали бы ту или иную последовательность насыщения водородом отдельных двойных связей метилизопропилфульвена. В этом смысле она напоминала кривую гидрирования метилфульвена в присутствии платиновой черни, приведенную в работе Б. А. Казанского и Г. Т. Татевосяна (3).

Продукты гидрирования, полученные в отдельных опытах, собирались вместе, предельный углеводород выделялся из спиртового раствора прибавлением большого количества воды, взбалтывался с концентрированной серной кислотой для удаления непрореагировавшего фульвена и продуктов его полимеризации, с раствором соды, сушился и перегонялся над металлическим натрием. После всех этих операций выход предельного углеводорода, считая на фульвен, составлял 78% от теории. Если судить по поглощенному водороду, то в отдельных предельных опытах гидрирование проходило на 90—95%.

Гидрирование фульвена под давлением проводилось во вращающемся автоклаве емкостью в 0,5 л, куда помещался углеводород в спиртовом растворе и никель Ренея (10% от веса углеводорода). Начальное давление водорода составляло 105 атм. и гидрирование шло довольно быстро при комнатной температуре; только под конец гидрирования автоклав нагревался до 80° . По охлаждении автоклава

содержимое его извлекалось из него, и предельный углеводород подвергался такой же обработке, как только что было указано. Ввиду того что 2-метил-3-циклопентилбутан, полученный при гидрировании с платиной и никелем, обладал очень близкими свойствами, окончательной перегонке подвергалась смесь обоих препаратов. Эта перегонка производилась из колбы Фаворского с припаянным елочным дефлегматором высотой в 45 см в присутствии металлического натрия. 2-метил-3-циклопентилбутан кипел при 173—174° (756 мм) и имел: $n_D^{20} = 1,4436$, $d_4^{20} = 0,8083$, $MR_D = 46,03$ (вычислено для $C_{10}H_{20}$ 46,18) и анилиновую точку 51,6°. Всего было получено 30 г углеводорода.

2. 4-циклопентилгептан. Исходный дипропилфульвен готовился конденсацией циклопентадиена с дипропилкетонем, который, в свою очередь, синтезировался каталитической кетонизацией *n*-масляной кислоты с выходом около 80%. Дипропилкетон имел т. кип. 142—

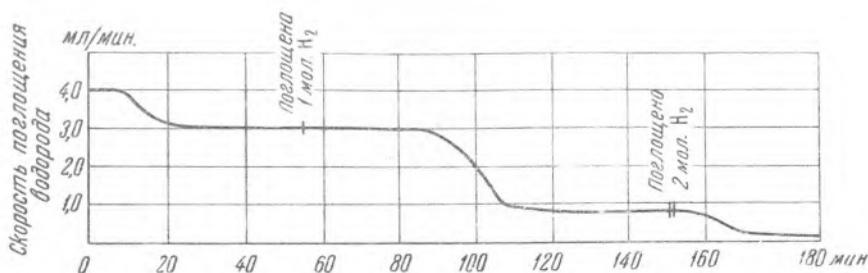


Рис. 2

143° (756 мм), $n_D^{20} = 1,4067$, $d_4^{20} = 0,8214$, $MR_D = 34,18$ (вычислено для C_7H_{14} 34,54). Конденсация кетона с циклопентадиеном проводилась так же, как было описано выше, т. е. в среде этилового спирта под влиянием алкоголята натрия. Фульвен, полученный с выходом около 60%, кипел при 92—93° (10 мм) и имел $n_D^{20} = 1,5210$.

Гидрирование фульвена проводилось с платиновой чернью в условиях, описанных выше. Начальная скорость поглощения водорода была несколько большей — около 4,0 мл в минуту. На кривой гидрирования (рис. 2) можно заметить большой горизонтальный участок,

Таблица 1

| Название углеводорода | Т. кип., °С | Давление, мм рт. ст. | n_D^{20} | d_4^{20} | Автор |
|-----------------------------|-------------|----------------------|------------|------------|--|
| $C_{10}H_{20}$ | | | | | |
| <i>n</i> -амилциклопентан | 178—179 | 752 | 1,4356 | 0,7898 | Платэ (7) |
| Изоамилциклопентан | 171—172 | 760 | 1,4335 | 0,7865 | Казанский и Платэ (4) |
| 2-циклопентилпентан | 177,5 | 760 | 1,4438 | 0,8099 | Pines (6) |
| | 174—176 | — | 1,4402 | 0,8017 | Гальперн (8) |
| 3-циклопентилпентан | 174—176 | 760 | 1,4438 | 0,8110 | Казанский, Платэ и Гнатенко (1) |
| 2-метил-2-циклопентилбутан | 173,9 | 760 | 1,4457 | 0,8071 | Pines (6) |
| 2-метил-3-циклопентилбутан | 173—174 | 756 | 1,4436 | 0,8083 | Казанский и Гаханов (настоящая работа) |
| $C_{12}H_{24}$ | | | | | |
| <i>n</i> -гептилциклопентан | 222,1—224 | 751 | 1,4430 | 0,8002 | Платэ (7) |
| 4-циклопентилгептан | 206—207 | 742 | 1,4480 | 0,8124 | Казанский и Гаханов (настоящая работа) |

правда, также не связанный с насыщением одной или двух двойных связей фульвена. Судя по объемам поглощенного водорода, гидрирование в отдельных опытах проходило почти полностью, т. е. на 95—97%.

Выделенный из спиртового раствора и очищенный по предыдущему 4-циклопентилгептан после перегонки из колбочки Фаворского в присутствии металлического натрия имел такие свойства: т. кип. 206—207° (742 мм), $n_D^{20} = 1,4488$, $d_4^{20} = 0,8124$, $MR_D = 55,51$ (вычислено для $C_{12}H_{24}$ 55,42), анилиновую точку 61,4°. Всего получено 25 г углеводорода.

В заключение приводим сводные данные об известных в настоящее время однозамещенных гомологах циклопентана с 10 и 12 атомами углерода (табл. 1).

Поступило
9 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и К. М. Гнатенко, ЖОХ, **6**, 1593 (1936). ² Н. Д. Зелинский и Е. М. Ряхина, Тр. Н. Д. Зелинского, изд. АН СССР, М.—Л., 1941, **2**, стр. 332. ³ Б. А. Казанский и Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **9**, 2248 (1939). ⁴ Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ, **6**, 328 (1936). ⁵ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, **2**, 74, 1940. ⁶ H. Pipes, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1076, 2728 (1929). ⁷ А. Ф. Платэ, ДАН, **24**, 256 (1939). ⁸ Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОХН, **5**, 397 (1943).