

М. Г. РУДЕНКО и В. Н. ГРОМОВА

О ВЛИЯНИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ НА ЦИКЛОПЕНТЕН

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 13 VI 1949)

Несколько лет тому назад нами было исследовано действие хлористого алюминия на циклогексен. При этом было выяснено, что в основном реакция была направлена на образование гидрополимеров циклогексена. Частично циклогексен претерпевал дегидрирование, в результате чего имело место образование тетрациклогексibenзола⁽¹⁾.

После этого мы занялись изучением вопроса о влиянии хлористого алюминия на циклопентен. Но в этом случае процесс проходил более сложно.

Полимеризация циклопентена нами проводилась при температуре 50° с 20% катализатора в течение 30 час. При разгонке продуктов реакции был выделен ряд фракций, соответствующих по своему молекулярному весу димеру, тримеру и тетрамеру, но по остальным своим константам ничего не имеющих общего с полициклопентилами и полициклопентилциклопентенами, полученными синтетически и уже описанными в литературе (табл. 1 и 2).

Дальнейшее тщательное изучение этих продуктов дало нам возможность выяснить этот сложный вопрос.

Фракция с т. кип. 185—186° при 748 мм, соответствующая по своему молекулярному весу димеру, представляла собою бесцветное вещество с запахом, напоминающим запах терпенов. Несмотря на высокую температуру кипения, это вещество обладало большой летучестью. Константы его были очень близки к константам спироциклодекана (табл. 1, 2 и 3).

При действии брома на выделенный нами спироциклодекан был получен гептабромспироциклодекан с т. пл. 252,5—253,5°. Смешанная проба его с гептабромспироциклодеканом, приготовленным из синтетического спироциклодекана, депрессии не дала.

До сих пор спироциклодекан получался синтетически. Зелинский и Шуйкин синтезировали его, исходя из 1,1'-диоксидициклопентила, Мервель и Брук — замыканием пентивилиден-1,4-циклопентана с последующим гидрированием. При помощи хлористого алюминия были получены некоторые спираны. Но все они были образованы при изомеризации алициклических олефинов, имеющих в молекуле замещенные арилалкилы. Образование нового цикла происходило в результате присоединения ароматического кольца к алициклическому олефину по месту двойной связи.

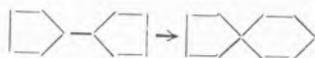
Таким образом, в этой работе впервые была показана возможность образования спироциклодекана при полимеризации циклопентена в присутствии хлористого алюминия. Мы полагаем, что при полимериза-

Таблица 1

Константы продуктов полимеризации циклопентена

Название продукта	Формула	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число	Мол. вес найд.	Мол. вес вычисл.	Элементарный состав в %			
								найдено		вычислено	
								С	Н	С	Н
Димер циклопентана (спироциклодекан)	$C_{10}H_{18}$	185—186°/748 мм	1,4740	0,8827	2,87	136,3	138,14	86,76	13,38	86,87	13,13
Трициклопентан	$C_{15}H_{24}$	127—129°/45 мм	1,5085	0,9606	2,63	202,2	204,29	88,07	11,88	88,15	11,85
Тетрациклопентан	$C_{20}H_{32}$	198—200°/4,5 мм	1,5295	1,0028	3,5	267,0	272,26	88,12	11,98	88,15	11,85
Гексациклопентен	$C_{30}H_{48}$	т. пл. 71—72°	—	—	—	398,0	408,38	88,09	11,88	88,15	11,85

ции циклопентена образуется димер, одно кольцо которого под влиянием изомеризирующего действия хлористого алюминия расширяется в шестичленное за счет углеродного атома второго пятичленного кольца. Но так как при этом энергетически невозможен переход пятичленного кольца (9) в четырехчленное, то образуется система из пятичленного и шестичленного колец с одним общим углеродным атомом — спироциклодекан:



Для подтверждения этого механизма нами ведется работа по влиянию хлористого алюминия на дициклопентил.

Фракция с т. кип. 127—129° при 4,5 мм по молекулярному весу соответствовала трициклопентану с иодным числом 2,63 (табл. 1). Практически это вещество можно считать насыщенным, так как в случае одной двойной связи ему бы соответствовало иодное число 124,5. Для него были вычислены формула $C_{15}H_{26}$ и элементарный состав С 87,29%; Н 12,71%. Но найдено было С 88,15%; Н 11,85%, что соответствовало формуле $C_{15}H_{24}$. Очевидно, недостаток двух водородов произошел в результате смыкания колец с образованием дополнительного цикла. Мы считаем возмож-

ным допустить для этого вещества следующее строение:

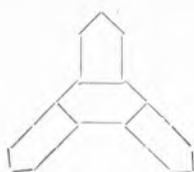


Таблица 2

Константы синтетических полициклопентилов и полициклопентилциклопентенов

Название продукта	Формула	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	Источ-ник
1-циклопентилциклопентен-1	 $C_{10}H_{16}$	189—191°	—	0,8898	(2)
Циклопентил-циклопентен (?)	 $C_{10}H_{16}$	196,5—198°	1,4938	0,9080	(3)
1-циклопентил-циклопентен (2)	 $C_{10}H_{16}$	63°/9 мм	—	0,8838	(4)
1-циклопентил-циклопентен-2	 $C_{10}H_{16}$	185—186°	1,4760	0,8827	(5)
Дициклопентил	 $C_{10}H_{18}$	188—189°	1,4652	0,8604	(6)
»	То же	189—190°	1,4640	0,8640	(7)
»	»	190—190,5°	1,4641	0,8646	(5)
3 (циклопентен-2ил)-бициклопентил	 $C_{15}H_{24}$	140—141°/10 мм	1,4993	0,9318	(5)
1,3-дициклопентил-циклопентен	 $C_{15}H_{24}$	150—152°/12 мм	1,5089	0,9448	(5)
1,3-дициклопентил-циклопентан	 $C_{15}H_{26}$	147—148°/12 мм	1,4936	0,9223	(5)
3,3'-дициклопентил-дициклопентил	 $C_{20}H_{34}$	205—207°/9 мм	1,5092	0,9564	(5)

Фракция с т. кип. 198—200° при 4,5 мм и иодным числом 3,5 соответствовала по молекулярному весу тетрамеру. По данным элементарного анализа была вычислена для него формула $C_{20}H_{32}$, тогда как предельному тетрамеру соответствует формула $C_{20}H_{34}$. Иодное число незначительное. Следовательно, здесь, как и в случае с тримером, недостаток двух водородов имел место не в связи с наличием

Константы спироциклодеканов

Источник	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{30}	$MR_{\text{выч.}}$	$MR_{\text{Найд.}}$
(⁷)	185—186°	1,4748	0,8877	43,98	43,74
(⁸)	184—186,5°	1,4744	0,8805	43,98	44,14
Собственные данные	185—186°	1,4740	0,8827	43,98	43,98

двойной связи (теоретически иодное число 83,4), а в результате смыкания колец с образованием нового цикла.

При перегонке продуктов полимеризации в колбе всегда оставался в большом количестве твердый остаток в виде стекловидной массы, из которой посредством перекристаллизации из изопропилового спирта был выделен мелкокристаллический продукт с т. пл. 71—72°. Исследование показало, что это вещество представляет собою гексамер циклопентена с эмпирической формулой $C_{30}H_{48}$.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. С. С. Наметкину за ценные указания в работе.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
13 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Наметкини и М. Г. Руденко, ЖОХ, 7, в. 3—4, 763 (1937).
² Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин и Л. Фатеев, ЖОХ, 2, 671 (1932).
³ O. Wallach, Lieb. Ann., 389, 181 (1912). ⁴ J. v. Braun, E. Kamp u. J. Корр. Ber., 70 B, 1750 (1937). ⁵ Gilbert E. Goheen, Journ. Am. Chem. Soc., 63, No. 3, 747 (1941). ⁶ Н. Д. Зелинский, Н. И. Тиц и М. В. Гавердовская, Ber., 59, 2590 (1926). ⁷ Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, Ber., 62, 2180 (1929).
⁸ С. S. Marvel and L. A. Brooks, Journ. Am. Chem. Soc., 63, No. 10, 2630 (1941). ⁹ М. Б. Турова-Поляк, ДАН, 60, 807 (1948).