

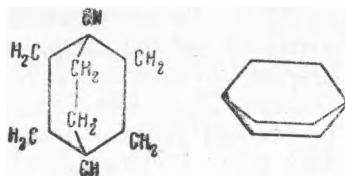
ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и П. И. ЗАБЕЖЕНСКАЯ

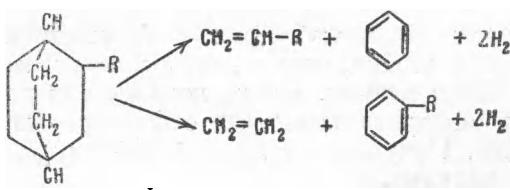
**СИНТЕЗ 2-ЭТИЛБИЦИКЛО-(2, 2, 2)-ОКТАНА И
2-ПРОПИЛБИЦИКЛО-(2, 2, 2)-ОКТАНА**

Углеводороды ряда бицикло-(2, 2, 2)-октана синтезированы пока в очень небольшом количестве; получен сам бицикло-(2, 2, 2)-октан (¹) и первый его гомолог — 2-метилбицикло-(2, 2, 2)-октан (²). Между тем структура бицикло-(2, 2, 2)-октана представляет немалый интерес и с точки зрения стереохимии, и с точки зрения своеобразных химических превращений, которым способны подвергаться некоторые его производные.

Стереохимически бицикло-(2, 2, 2)-октан представляет собой чрезвычайно симметрическую, лишенную напряжения пространственную систему, состоящую из трех цис-циклогексановых колец, обладающих общими углеродными атомами:



Несмотря на отсутствие напряжения в этой системе, она в присутствии платинированного угля при 300—310° способна превращаться в ароматический углеводород с отщеплением водорода и одного из этиленовых звеньев (²):

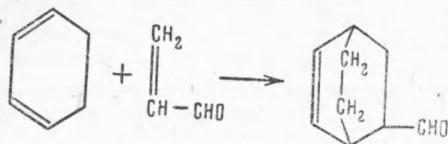


Предполагая детально изучить химические свойства некоторых производных бицикло-(2, 2, 2)-октана, мы синтезировали два его гомолога — этил- и пропилбицикло-(2, 2, 2)-октан. Синтез этих углеводородов и их свойства мы описываем в настоящем сообщении.

Экспериментальная часть

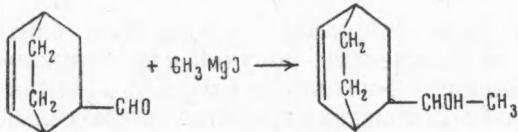
Синтез 2-этилбицикло-(2, 2, 2)-октана. Исходным веществом служил циклогексадиен-1,3, приготовленный из циклогексена по Гофману (³). Всего было получено 1200 г циклогексадиена с такими свойствами: т. кип. 79,5—80° (747 мм); $n_D^{20} = 1,4735$; $d_4^{20} = 0,8409$; $MR_D = 26,75$, вычислено для $C_6H_8(\text{Г}_2)$ 26,77.

40 г циклогексадиена и 28 г акролеина запаивались в стеклянную ампулу и нагревались при 100° в течение 8 час. При перегонке продукта реакции образовалось 55 г фракции с т. кип. $84-85^{\circ}$ (12 мм), представлявшей собой эндоэтилентетрагидробензальдегид (выход 80,8%):



Альдегид очищался через семикарбазон (т. пл. $176-177^{\circ}$) и имел такие свойства: т. кип. $84-85^{\circ}$ (12 мм); $n_D^{20} = 1,4995$; $d_4^{20} = 1,0346$; $MR_D = 38,68$, вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O} (\text{--})$ 38,91.

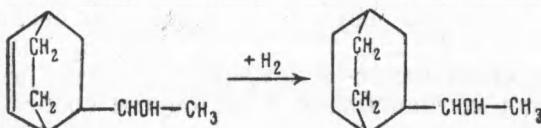
Из альдегида получался вторичный спирт по Гриньяру:



К эфирному раствору метилмагнийиодида, полученного из 37 г иодистого метила и 6 г магния, медленно при сильном перемешивании прибавлялся эфирный раствор альдегида (30 г альдегида в 100 мл эфира). Несмотря на сильное разбавление и тщательное охлаждение, реакция в течение всего опыта протекала очень бурно: реакционная масса оставлялась на ночь, а утром нагревалась в течение 1 часа на водяной бане до кипения эфира. Гриньяров комплекс разлагался обычным способом. После отгонки эфира спирт обрабатывался крепким раствором бисульфита натрия, сушился над сплавленным поташом и перегонялся в вакууме. Выход 24 г, или 73% от теории. Бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом камфоры. Т. кип. $109-110^{\circ}$ (18 мм), $101-102^{\circ}$ (10 мм); $n_D^{20} = 1,5029$; $d_4^{20} = 0,9998$; $MR_D = 45,00$, вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} (\text{--})$ 45,04.

5,585 мг вещества: 16,120 мг CO_2 ; 5,130 мг H_2O
5,640 мг вещества: 16,300 мг CO_2 ; 5,350 мг H_2O
Найдено %: С 78,77, 78,87; Н 10,63, 10,61
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: С 78,91; Н 10,59

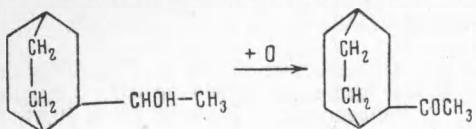
22 г спирта, 30 мл абсолютного этилового спирта и 2 г никеля Ренея помещены в утку. Гидрирование велось при комнатной температуре при постоянном взбалтывании. После поглощения теоретически вычисленного объема водорода катализат отфильтровывался от никеля и промывался водою. Полученный предельный спирт сушился поташом и перегонялся в вакууме.



Т. кип. $103-104^{\circ}$ (5 мм), $108-109^{\circ}$ (10 м); $n_D^{20} = 1,4952$; $d_4^{20} = 0,9923$; $R_D = 45,35$, вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 45,51.

5,685 мг вещества: 16,320 мг CO_2 ; 5,845 мг H_2O
5,190 мг вещества: 14,865 мг CO_2 ; 5,400 мг H_2O
Найдено %: С 78,34, 78,14; Н 11,56, 11,64
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено %: С 77,92; Н 11,68

Спирт окислялся в кетон:



18 г спирта растворялись в 18 мл ледяной уксусной кислоты. К раствору, помещенному в круглодонную колбу, по каплям из капельной воронки приливался раствор 7,8 г хромового ангидрида в небольшом количестве воды при перемешивании мешалкой и охлаждении ледяной водой. По окончании прибавления колба нагревалась в течение часа до 70°. Эфирная вытяжка кетона нейтрализовалась раствором соды и сушилась плавленным сернокислым натрием, эфир отгонялся, кетон очищался через семикарбазон. Получено 15 г кетона (85% от теории).

Т. кип. кетона 94—95° (6 мм), 99—100° (9 мм); $n_D^{20} = 1,4852$; $d_4^{20} = 0,9873$; $MR_D = 44,21$, вычислено для $C_{10}H_{16}O$ 43,99.

4,240 мг вещества: 12,260 мг CO_2 ; 4,070 мг H_2O
4,940 мг вещества: 14,300 мг CO_2 ; 4,730 мг H_2O

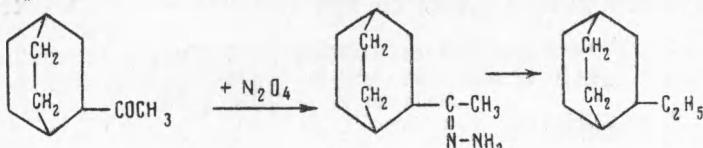
Найдено %: C 78,91, 78,99; H 10,74, 10,70

$C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: C 78,91; H 10,59

Семикарбазон плавится при 196—197°.

• 3,110 мг вещества: 0,527 мл N (757 мм, 21°)
3,450 мг вещества: 0,598 мл N (757 мм, 21°)
Найдено %: N 19,60, 19,54
 $C_{11}H_{19}ON_3$. Вычислено %: N 20,08

Кетон превращался в 2-этилбицикло-(2,2,2)-октан по Кижнеру:

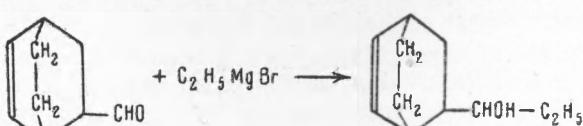


12 г кетона, 10 мл этилового спирта и 5 г гидразингидрата нагревались 3,5 часа до температуры кипения спирта. Спирт отгонялся, гидразон сушился твердым едким кали и разлагался в присутствии 3 г твердого едкого кали и кусочка платинированного угля. Отогнавшийся углеводород промывался 10% соляной кислотой, водой, сушился над хлористым кальцием и перегонялся.

Т. кип. 168—169° (755,7 мм); $n_D^{20} = 1,4720$; $d_4^{20} = 0,8803$; $MR_D = 43,97$, вычислено для $C_{10}H_{18}$ 43,98.

5,360 мг вещества: 17,110 мг CO_2 ; 6,220 мг H_2O
5,625 мг вещества: 17,925 мг CO_2 ; 6,560 мг H_2O
Найдено %: C 87,11, 86,99; H 12,98, 13,05
 $C_{10}H_{18}$. Вычислено %: C 86,98; H 13,02

Синтез 2-пропилбицикло-(2,2,2)-октана. Из этилмагний-бромида и эндоэтилентетрагидробензальдегида по Гриньяру в описанных выше условиях с выходом в 78% теории получено 49 г спирта:



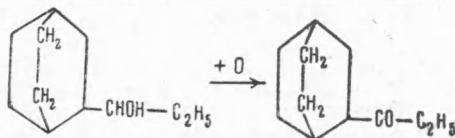
Т. кип. 99—100° (9 мм), 107—108° (13 мм); $n_D^{20} = 1,5035$; $d_4^{20} = 1,0012$; $MR_D = 49,12$, вычислено для $C_{11}H_{18}O$ (F_1) 49,65.

6,750 мг вещества: 19,490 мг CO_2 ; 6,552 мг H_2O
 5,440 мг вещества: 15,695 мг CO_2 ; 5,210 мг H_2O
 Найдено %: С 78,80, 78,73; Н 10,81, 10,72
 $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: С 79,48; Н 10,89

25 г непредельного спирта были прогидрированы в присутствии никеля Ренея. Свойства предельного спирта; т. кип. 118° (10 мм); $n_D^{20} = 1,4972$; $d_4^{20} = 0,9962$; $MR_D = 49,44$, вычислено для $C_{11}H_{20}O$ 50,11.

4,245 мг вещества: 12,195 мг CO_2 ; 4,425 мг H_2O
 5,360 мг вещества: 15,410 мг CO_2 ; 5,650 мг H_2O
 Найдено %: С 78,40, 78,46; Н 11,66, 11,79
 $C_{11}H_{20}O$. Вычислено %: С 78,54; Н 11,95

Предельный спирт был окислен в кетон в вышеописанных условиях:



Свойства кетона: т. кип. 98—99° (12 мм); $n_D^{20} = 1,4884$; $d_4^{20} = 0,9888$; $MR_D = 48,46$, вычислено для $C_{11}H_{18}O$ 48,61.

4,715 мг вещества: 13,700 мг CO_2 ; 4,549 мг H_2O
 4,110 мг вещества: 11,960 мг CO_2 ; 4,005 мг H_2O
 Найдено %: С 79,48, 79,41; Н 10,87, 10,90
 $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: С 79,48; Н 10,89

Семикарбазон кетона плавится при 188,5—189° (с разложением).

3,432 мг вещества: 0,0652 мл N (758 мм, 25°)
 4,010 мг вещества: 0,666 мл N (758 мм, 24°)
 Найдено %: N 18,94, 18,86
 $C_{12}H_{21}ON_3$. Вычислено %: N 19,00

Из кетона по Кижнеру получен 2-пропилбицикло-(2,2,2)-октан с выходом 53% от теории.

Т. кип. 175,5—176,5 (753 мм); $n_D^{20} = 1,4742$; $d_4^{20} = 0,8813$; $MR_D = 48,57$, вычислено для $C_{11}H_{20}$ 48,60.

4,386 мг вещества: 13,960 мг CO_2 ; 5,100 мг H_2O
 4,785 мг вещества: 14,900 мг CO_2 ; 5,450 мг H_2O
 Найдено %: С 86,88, 86,94; Н 13,01, 13,02
 $C_{11}H_{20}$. Вычислено %: С 86,98; Н 13,02

Поступило
7 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Alder u. G. Stein, Lieb. Ann., 514, 1 (1934); R. Sekau u. O. Trampisch, Ber., 75, 1379 (1942). ² А. Ф. Платэ, Каталитические превращения некоторых циклических углеводородов, М., 1949. ³ F. Hofmann u. P. Dam, Mitteil. aus d. Schlesischen Kohlenforschungsinstitut, 2, 97 (1925).