

Академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ и Н. В. ЕЛАГИНА

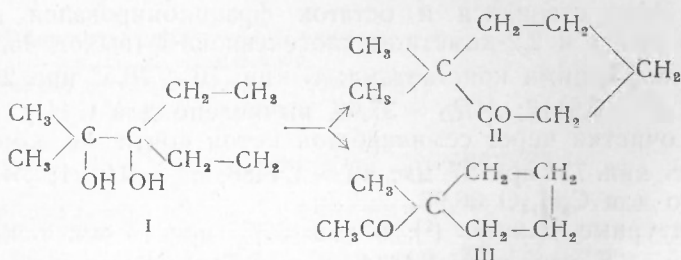
О СИНТЕЗЕ 1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

Среди замещенных гексаметиленовых углеводородов состава C_8H_{16} 1,1-диметилциклогексан занимает особое положение, так как он, в отличие от изомерных ему гексагидроксиллов, не является гексагидроароматическим углеводородом.

Нас давно интересует вопрос о том, насколько 1,1-диметилциклогексан способен сохранять такое свое строение при химических реакциях и особенно при контактных превращениях. Поэтому было важно найти новый удобный метод синтеза этого углеводорода.

Недавно нами ⁽¹⁾ был разработан способ получения смешанных пинаконов путем восстановления смесей двух кетонов с помощью амальгамированного алюминия в среде сухого бензола. Мы решили попытаться использовать полученный смешанный пинакон ацетона и циклопентанона 1-изопропилциклопентан-1,6-диол (I) для синтеза 1,1-диметилциклогексана.

Как показал Меервейн ⁽²⁾, 1-изопропилциклопентан-1,6-диол (I) при нагревании с сильно разбавленной серной кислотой или с щавелевой кислотой удивительно легко претерпевает пинаколиновую перегруппировку, причем из двух теоретически возможных продуктов этой реакции, именно 2,2-диметилциклогексанона (I) (II) и 1-метил-1-ацетилциклопентана (III) образуется только кетон циклогексанового ряда (II).

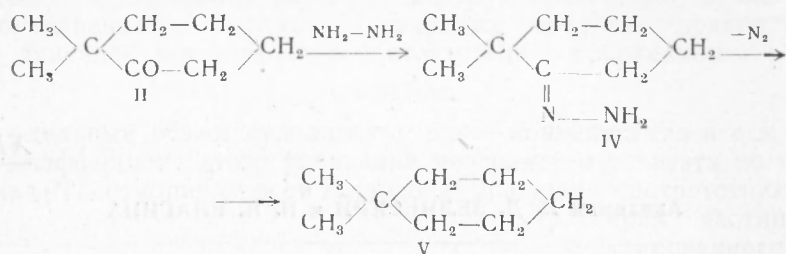


Автор указывает, что превращение гликоля (I) в 1,2-диметилциклогексанон-1 (II), как под влиянием разбавленной серной кислоты, так и под влиянием щавелевой кислоты, сопровождается дегидратацией его с образованием неопределенного углеводорода неустоявшегося строения.

Мы испытали действие на 1-изопропилциклопентан-1,6-диол серной кислоты различной концентрации и нашли, что при стоянии его с 65% серной кислотой уже при комнатной температуре образуется 2,2-диметилциклогексанон-1 с выходом 45% от теоретического количества. Образующийся же наряду с кетоном неопределенный углеводород при

таким методом проведения пинаколиновой перегруппировки претерпевает полимеризацию.

Полученный 2,2-диметилциклогексанон-1 (II) действием гидразингидрата переводился в гидразон (IV).



При каталитическом разложении гидразона (IV) в присутствии едкого кали и платины был получен с выходом 58% от теоретического количества 1,1-диметилциклогексан (V).

Синтезированный нами углеводород обладал следующими константами: т. кип. 119,2—119,4° при 748 мм; $n_D^{20} = 1,4296$; $d_4^{20} = 0,7803$; $MR_D = 37,12$, вычислено для C_8H_{16} 36,94.

Экспериментальная часть

2,2-диметилциклогексанон-1. В круглодонную колбу емкостью 500 мл, соединенную через форштосс с обратным холодильником, помещалось 350 г 63% серной кислоты и затем постепенно добавлялось при встряхивании 75 г (0,52 мол.) тонкорастертого 1-изопропилциклопентан-1,6-диола (т. пл. 64—65°). Наблюдалось помутнение раствора и образование на поверхности маслянистого слоя. Реакция сопровождалась слабым разогреванием реакционной смеси. Колба была оставлена стоять на 4 часа, в продолжение которых она часто встряхивалась.

Образовавшийся кетон отгонялся с водяным паром. Дестиллат экстрагировался серным эфиром. Эфирный раствор промывался 3% раствором едкого натра, затем водой и высушивался сплавленным поташом. Эфир отгонялся и остаток фракционировался в вакууме. Получено 29,7 г и 2,2-диметилциклогексанона-1 (выход 45,2% от теории) со следующими константами: т. кип. 70—70,5° при 26 мм; $n_D^{10} = 1,4484$; $d_4^{20} = 0,9117$; $MR_D = 37,08$, вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ 36,96.

После очистки через семикарбазон кетон почти не изменил своих свойств: т. кип. 73° при 27 мм; $n_D^{20} = 1,4486$; $d_4^{20} = 0,9121$; $MR_D = 37,08$, вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ 36,96.

Литературные данные. (2): т. кип. 59,5° при 14 мм; т. кип. 170,2—170,4° при 758 мм; $n_D^{20} = 1,4474$; $d_{20} = 0,9141$. (3): т. кип. 172—172,5° при 757 мм; т. кип. 62,5° при 14,5 мм; $n_D^{20} = 1,4486$; $d_4^{20} = 0,9140$. (4): т. кип. 172,4—172,5°; т. кип. 59,4° при 14 мм; $n_D^{20} = 1,4486$; $d_4^{20} = 0,913$. (5): т. кип. 169—170° при 768 мм; $d_{25}^{25} = 0,9147$; $n_D^{25} = 1,4460$. (6): т. кип. 67° при 19 мм.

Гидразон 2,2-диметилциклогексанона-1. В круглодонную колбу емкостью 150 мл помещалось 25 г (0,2 мол.) 2,2-диметилциклогексанона-1, 22 г (0,4 мол.) 90% гидразингидрата и 35 мл этилового спирта. Колба соединялась с обратным холодильником и нагревалась в течение 7 час. на масляной бане, температура которой поддерживалась при 115—120°. Затем спирт и не вошедший в реакцию гидразин

отгонялись от реакционной смеси; под конец отгонки температура бани была поднята до 140°.

Остаток в реакционной колбе насыщался твердым едким кали и всплывший гидразон отделялся от водного слоя в делительной воронке. Гидразон высушивался свежесплавленным едким кали сначала на холоду, а затем при нагревании на масляной бане при 100° в течение 5 час.

Получено 26,6 г гидразона 2,2-диметилциклогексана-1 в виде густого светложелтого масла.

1,1-диметилциклогексан. Гидразон 2,2-диметилциклогексана-1 был подвергнут каталитическому разложению без предварительной его перегонки.

В колбу Клайзена емкостью 100 мл, снабженную капельной воронкой, термометром и нисходящим холодильником, помешалось 2 г свежесплавленного едкого кали, предварительно растертого в порошок с 0,2 г платинированного угля, и из капельной воронки постепенно вводилась 26,6 г гидразона 2,2-диметилциклогексана-1. Смесь нагревалась на металлической бане (сплав Вуда), температура которой медленно повышалась. При температуре бани 150° начал отгоняться углеводород, который собирался в приемник, охлаждаемый льдом. Углеводород весь отогнался при температуре бани 150—160° и температуре отходящих паров 105—110°. Дестиллат был высушен свежесплавленным едким кали и вторично перегнан над свежим катализатором.

Полученный дестиллат два раза промывался 50% уксусной кислотой, затем водой, 3% раствором едкого натра, опять водой и высушивался сплавленным хлористым кальцием. Углеводород перегонялся над металлическим натрием. Получено 12,9 г 1,1-диметилциклогексана. Выход, в расчете на кетон, 58,03% от теории.

Константы 1,1-диметилциклогексана следующие: т. кип. 119,2—119,4° при 748 мм; $n_D^{20} = 1,4296$; $d_4^{20} = 0,7803$; $MR_D = 37,12$, вычислено для C_8H_{16} 36,94.

Литературные данные. (7): т. кип. 119,2—119,7° (с погр.); $n_D^{16} = 1,4320$; $d_4^{16} = 0,7843$. (8): т. кип. 118,5—120°; $n_D^{18} = 1,4342$; $d_4^{20} = 0,7820$. (9): т. кип. 119,2—119,7° при 752 мм; $n_D^{21} = 1,4285$; $d_4^{21} = 0,7768$. (10): т. кип. 119,3° при 751 мм; $n_D^{20} = 1,4294$; $d_4^{20} = 0,78100$.

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. В. Елагина и Н. Д. Зелинский, ДАН, 71, 293 (1950). ² Н. Meerwein u. W. Unkel, Ann., 376, 152 (1910). ³ K. v. Auwers u. E. Lange, Ann., 401, 303 (1913). ⁴ Н. Meerwein, Ann., 405, 142 (1914). ⁵ P. S. Adamson, A. M. Marlow and J. L. Simonsen, Journ. Chem. Soc., 1938, 774. ⁶ G. H. Elliot and R. P. Lindstead, Journ. Chem. Soc., 1938, 776. ⁷ Н. Д. Зелинский и Н. Н. Лепешкин, ЖРФХО, 45, 613 (1913). ⁸ Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, 55, 137 (1924); Избр. тр., 2, 1941, стр. 58. ⁹ Н. Д. Зелинский и сотр., Ber., 68, 98 (1935); Избр. тр., 2, 1941, стр. 124. ¹⁰ Б. А. Казанский и А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 265 (1947).