

ХИМИЯ

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

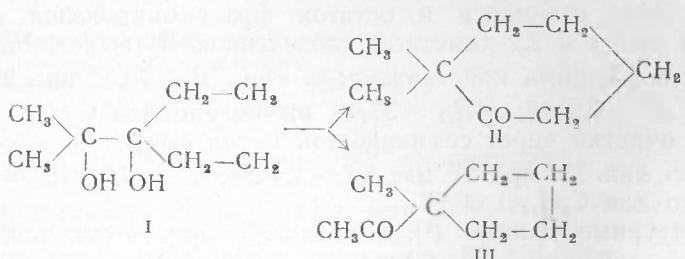
**О СИНТЕЗЕ 1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА**

Среди замещенных гексаметиленовых углеводородов состава  $C_8H_{16}$  1,1-диметилциклогексан занимает особое положение, так как он, в отличие от изомерных ему гексагидроксилолов, 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 <sup>(1)</sup> 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 цикlopентанона 1-изопропилцикlopентан-1,6-диол (I) для синтеза 1,1-диметилциклогексана.

Как показал Меервейн <sup>(2)</sup>, 1-изопропилцикlopентан-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 (II) (II) и 1-метил-1-ацетилцикlopентана (III) образуется только кетон циклогексанового ряда (II).

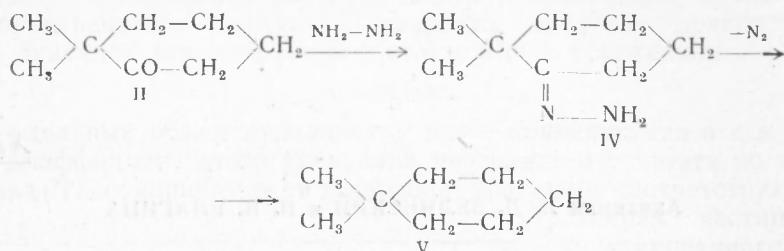


Автор указывает, что превращение гликоля (I) в 1,2-диметилциклогексанон-1 (II), как под влиянием разбавленной серной кислоты, так и под влиянием щавелевой кислоты, сопровождается дегидратацией его с образованием непредельного углеводорода неустановленного строения.

Мы испытали действие на 1-изопропилцикlopентан-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 непредельный углеводород при

таком методе проведения пинаколиновой перегруппировки претерпевает полимеризацию.

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



При катализитическом 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-изопропилцикlopентан-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  $C_8H_{14}O$  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  $C_8H_{14}O$  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 холода, а затем при нагревании на масляной бане при 100° в течение 5 час.

Получено 26,6 г гидразона 2,2-диметилциклогексанона-1 в виде густого светло-желтого масла.

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

В колбу Клейзена емкостью 100 мл, снабженную капельной воронкой, термометром и нисходящим холодильником, помещалось 2 г свежесплавленного едкого кали, предварительно растертого в порошок с 0,2 г платинированного угля, и из капельной воронки постепенно вводилось 26,6 г гидразона 2,2-диметилциклогексанона-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 отгонялся при температуре бани 150—160° и температуре отходящих паров 105—110°. Дестиллат был высущен 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. <sup>(7)</sup>: т. кип. 119,2—119,7° (с попр.);  $n_D^{16} = 1,4320$ ;  $d_4^{16} = 0,7843$ . <sup>(8)</sup>: т. кип. 118,5—120°;  $n_D^{18} = 1,4342$ ;  $d_4^{20} = 0,7820$ . <sup>(9)</sup>: т. кип. 119,2—119,7° при 752 мм;  $n_D^{21} = 1,4285$ ;  $d_4^{21} = 0,7768$ . <sup>(10)</sup>: 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

- <sup>1</sup> Н. В. Елагина и Н. Д. Зелинский, ДАН, **71**, 293 (1950). <sup>2</sup> Н. Мейер  
Wein и W. Unkel, Ann., **376**, 152 (1910). <sup>3</sup> K. v. Auwers и E. Lange,  
Ann., **401**, 303 (1913). <sup>4</sup> H. Meegwein, Ann., **405**, 142 (1914). <sup>5</sup> P. S. Adams  
son, A. M. Marlow and J. L. Simonsen, Journ. Chem. Soc., **1938**, 774.  
<sup>6</sup> G. H. Eliot and R. P. Lindstead, Journ. Chem. Soc., **1938**, 776. <sup>7</sup> Н. Д. Зелин-  
ский и Н. Н. Лепешкин, ЖРФХО, **45**, 613 (1913). <sup>8</sup> Н. Д. Зелинский и сотр.,  
ЖРФХО, **55**, 137 (1924); Избр. тр., **2**, 1941, стр. 58. <sup>9</sup> Н. Д. Зелинский и сотр.,  
Вег., **68**, 98 (1935); Избр. тр., **2**, 1941, стр. 124. <sup>10</sup> Б. А. Казанский и А. Л. Ли-  
берман, Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 265 (1947).