

А. А. ПЕТРОВ и Н. П. СОПОВ

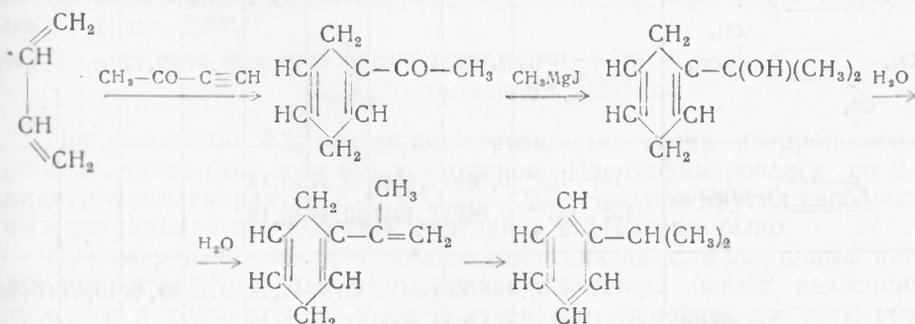
**О ПОЛУЧЕНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 30 V 1951)

Из ряда алициклических углеводородов C_nH_{2n-6} в литературе подробно описаны только 1,1-диметил-4-метиленциклогексадиен-2,5 и его гомологи - (семибензольный ряд) (1). Несмотря на то, что эти углеводороды имеют два радикала у одного и того же углеродного атома в кольце, они легко изомеризуются под влиянием соляной кислоты в производные бензола, причем один из радикалов перемещается в орто-положение.

Углеводороды с циклогексадиеновым кольцом и винильной группой в боковой цепи до настоящей работы описаны не были. Отсутствие указанного выше препятствия для их изомеризации вызывало сомнения в возможности их существования.

Мы исследовали возможность получения винилциклогексадиеновых углеводородов по схеме (для дивинила):



Из дивинила и ряда его гомологов (изопрена, пиперилена, дипропенила и диизопропенила) и метилацетиленилкетона ранее описанным методом были получены соответствующие гидроароматические кетоны (2). Действие на эти кетоны CH_3MgJ в эфирном растворе дало не описанные в литературе третичные спирты с циклогексадиеновым кольцом.

Аналогичным путем в одном из предшествовавших исследований были получены α -терпинеол, ряд его аналогов, изомеров и гомологов (3).

Третичные спирты с циклогексадиеновым кольцом — бесцветные, вязкие жидкости с приятным запахом. В чистом состоянии нам удалось изолировать только один из них — диметилциклогексадиенилкарбинол с т. кип. $97,5-98^\circ$ при 20 мм, $d_4^{20} = 0,9788$ и $n_D^{20} = 1,5012$.

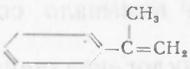
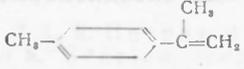
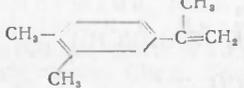
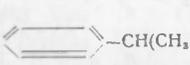
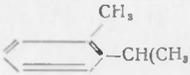
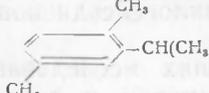
Найдено $\%_0$: C 78,58; H 10,30
 $C_9H_{14}O$. Вычислено $\%_0$: C 78,21; H 10,21

Остальные спирты при перегонке в вакууме дегидратировались и давали углеводороды.

Дегидратация третичных спиртов циклогексадиенового ряда в зависимости от условий и строения дает либо винилциклогексадиеновые углеводороды, либо продукты их изомеризации — ароматические углеводороды. В случае спиртов, полученных из дивинила, изопрена и диизопропилена, медленная перегонка при обычном давлении или в вакууме, а также перегонка с 5% раствором щавелевой кислоты приводили к получению алициклических углеводородов, перегонка с кристалликом иода давала ароматические углеводороды. Третичные спирты, полученные из пиперилена и дипропилена, во всех условиях давали, главным образом, ароматические углеводороды — *o*-цимол и диметилкумол.

Винилциклогексадиеновые углеводороды — бесцветные, сильно преломляющие свет жидкости с довольно резким ароматическим запахом, отличающимся от запаха изомерных ароматических углеводородов. По сравнению с последними они имеют значительно большую температуру кипения, удельный вес и показатели преломления. Величина экзальтации молекулярной рефракции мало отличается от найденной для

Таблица 1

Вещество	Т. кип. в °	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		C, %		H, %	
				найд.	вы- числ.	найд.	вы- числ.	найд.	вы- числ.
	172—176	0,9068	1,5216	40,40	40,16	90,12	89,94	9,92	10,06
	192—196	0,8903	1,5156	45,50	44,78	89,68	89,48	10,89	10,52
	97,5—100,5 при 16 мм	0,8919	1,5188	50,43	49,40	89,37	89,12	10,68	10,88
	151—153* 152—153**	0,8640	1,4946	40,54	40,16				
	174—175* 175**	0,8772	1,5006	45,05	44,78	89,75	89,48	10,63	10,52
	174—176* 177**	0,8583	1,4948	45,59	44,78	89,30	89,48	10,05	10,52
	194—195,5	0,8786	1,5048	50,02	49,40	89,47	89,12	10,39	10,88
	197—199* 198; 86—87,5 при 16 мм**	0,8741	1,5004	49,91	49,40				
		0,8729	1,4991	49,87	49,40				
			при 21,5						

* Наши данные.

** Данные (1).

соответствующих ароматических углеводов. Константы полученных веществ даны в табл. 1.

Опыты показали, что винилциклогексадиеновые углеводороды очень легко изомеризуются в производные бензола при кратковременном нагревании с соляной кислотой. Обычно для изомеризации мы брали 2,5 г углеводорода, 3 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19). Нагревание проводилось на кипящей водяной бане в течение 1 часа в запаянной трубке. Таким путем из изопропенилциклогексадиена был получен кумол, из *n*-метилизопропенилциклогексадиена — *n*-цимол и из диметилизопропенилциклогексадиена — соответствующий диметилкумол. Все эти ароматические углеводороды имели константы, почти не отличающиеся от приведенных в литературе (см. табл. 1). При окислении перманганатом *n*-цимол дал *n*-оксиизопропилбензойную кислоту, что соответствует литературным данным.

Решающее влияние на скорость изомеризации оказывает наличие метильного радикала в орто-положении к изопропенильной группе, очевидно, благодаря увеличению подвижности водородного атома, находящегося у того же углерода. Действительно, при обычных условиях дегидратации в этом случае, как уже отмечалось, не удается получить винилциклогексадиеновые углеводороды: образуются производные бензола.

При бромировании в хлороформе винилциклогексадиеновые углеводороды дают жидкие и кристаллические тетрабромиды. Так, из изопропенилциклогексадиена был получен кристаллический тетрабромид с т. пл. 113—114° (перекристаллизован из смеси спирта и хлороформа) в виде бесцветных пластинок.

Найдено %: Br 72,18
 $C_9H_{12}Br_4$. Вычислено %: Br 72,67

Бромирование 4-метилизопропенилциклогексадиена дало тетрабромид с т. пл. 126°.

Найдено %: Br 69,93
 $C_{10}H_{14}Br_4$. Вычислено %: Br 70,43

При окислении 5% раствором перманганата калия изопропенилциклогексадиена был получен ацетофенон. Идентифицировался по 2,4-динитрофенилгидразону с т. пл. 235—237°. Никаких других карбонильных соединений в продуктах окисления найдено не было.

При нагревании изопропенилциклогексадиена с малеиновым ангидридом на водяной бане в толуольном растворе (после извлечения щелочью и подкисления) была получена двухосновная кислота, которая после перекристаллизации из водного спирта плавилась в запаянном капилляре при 178°.

Найдено %: C 66,30; H 6,91
 $C_{13}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 66,08; H 6,83
Найдено %: эквивалент 118,3
Вычислено %: эквивалент 118,1

Исследование в области излучения синтеза и свойств винилциклогексадиеновых углеводов нами продолжается.

Поступило
21 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Auwers u. K. Müller, Ber., 44, 1595 (1911); K. Auwers u. K. Ziegler, Lieb. Ann., 425, 217 (1921) и другие работы K. Auwers'a по углеводородам семибензольного ряда. ² А. А. Петров, ЖОХ, 10, 1682 (1940); ДАН, 53, 531 (1946). ³ А. А. Петров и Н. П. Сопов, ЖОХ, № 4, 708 (1950). ⁴ Словарь органических соединений под ред. И. Хейльброна и Г. М. Бэнбери, 1949.