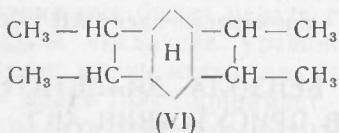


При окислении углеводорода $C_{14}H_{10}$ хромовым ангидридом был получен лимонно-желтый дикетон, из которого удалось получить лишь монооксим (вещество яркокрасного цвета). При бромировании в растворе хлороформа был получен кристаллический монобромид с т. пл. 66° . Данные гидрирования позволяют приписать пергидриру состава $C_{14}H_{24}$ строение (VI):



Безводный $AlCl_3$, бензол и диацетат бутиндиола были взяты в молекулярном соотношении 1 : 3 : 2—2,5; продолжительность реакции 10 час., температура реакции в конце процесса 90° . Разгонкой продуктов реакции, кроме 1-хлор-4-ацетоксибутина-2, были выделены продукты алкилирования: фракция с т. кип. $119—121^\circ$ при 2 мм (выход около 20%) и кристаллическое вещество с т. пл. 103° (выход около 12%).

Фракция с т. кип. $119—121^\circ$ при 2 мм: $d_{20}^{20} = 1,0502$; $n_D^{27} = 1,5700$.

	Найдено	%: C 83,63, 83,81; H 8,08, 8,13
$C_{12}H_{10}O$.	Вычислено	%: C 84,7; H 5,9
$C_{12}H_{14}O$.	Вычислено	%: C 82,75; H 8,04

Фракция дала семикарбазон с т. пл. 219° .

	Найдено	%: N 17,64, 17,79
$C_{13}H_{13}N_3O$.	Вычислено	%: N 18,5
$C_{13}H_{17}N_3O$.	Вычислено	%: N 18,18

Кетон, полученный разложением семикарбазона, мало отличается от исходного. $n_D^{20} = 1,5650$; $d_{20}^{20} = 1,0500$.

Найдено %: C 83,03, 82,88; H 8,3, 8,28

В результате окисления фракции с т. кип. $119—121^\circ$ перманганатом была получена гемимеллитовая кислота с т. пл. $196—198^\circ$. Проба смешения депрессии не показала.

	Найдено	%: C 50,96, 50,79; H 3,15, 3,00
$C_9H_6O_6$.	Вычислено	%: C 51,42; H 2,85

Кристаллы с т. пл. 103° .

	Найдено	%: C 94,34, 94,10, 94,21; H 5,78, 5,78, 5,77
$C_{14}H_{10}$.	Вычислено	%: C 94,34; H 5,66

Вещество не дает пикрата, и проба смешения его с заведомым фенантроном дает большую депрессию.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный А. И. Китайгородским, установил, что кристаллы с т. пл. 103° относятся к моноклинной системе. Размер элементарной ячейки $a = 8,10 \text{ \AA}$, $b = 5,98 \text{ \AA}$, $c = 11,80 \text{ \AA}$; моноклинный угол 94° . Симметрия кристалла: 5-я группа моноклинно-призматического класса ($P_{2_1/a}$). Объем ячейки 574 \AA^3 . Минимальное число молекул в ячейке 2: при этом числе молекул молекулярный

вес должен равняться:

$$\text{Мол. вес} = \frac{\text{плотность} \cdot 574 \text{ \AA}^3}{2m_{\text{H}}},$$

где m_{H} — масса атома водорода ($= 1,65 \cdot 10^{-24}$ г). Кристаллы тонут в тиофене и плавают в фурфуроле. Следовательно, их плотность лежит между 1,06 и 1,16, а молекулярный вес равен 188 ± 10 (криоскопическое определение молекулярного веса в бензоле также показало, что он близок к 180). Структурный анализ, кроме того, показал, что кристаллы с т. пл. 103° обладают центром симметрии и по форме элементарных ячеек близки к антрацену. Следовательно, и молекулы этого вещества близки по форме к молекулам антрацена.

Гидрирование вещества с т. пл. 103° производилось над никелем Ренея при 180° в автоклаве при начальном давлении водорода 100 атм. в течение 36 час. Продукт гидрирования после отгонки растворителя циклогексана — жидкость с т. кип. $106-106,5^\circ$ при 2 мм и т. застывания — 39° ; $d_{20}^{20} = 0,9419$; $n_D^{18,5} = 1,5010$.

Найдено %: С 87,67; Н 12,49
С₁₄Н₂₄. Вычислено %: С 87,5; Н 12,5

Для этого гидрира М. И. Батуевым был снят спектр комбинационного рассеяния света. $\Delta\nu$ в см^{-1} : 156 (3), 171 (1), 192 (0), 223 (4), 234 (4), 246 (4), 379 (1), 411 (1), 444 (1), 468 (1), 492 (1), 592 (0), 623 (0), 654 (0), 691 (0), 746 (2), 762 (4), 776 (2), 794 (2), 806 (4), 847 (4), 860 (2), 897 (0), 952 (1ш), 995 (2ш), 1043 (7ш), 1084 (6), 1119 (0 два), 1158 (1 два), 1185 (1), 1199 (1), 1232 (3), 1251 (5р), 1269 (9р), 1296 (1), 1311 (1), 1342 (1), 1354 (5), 1370 (3), 1389 (0), 1415 (0), 1450 (10), 1466 (2), 1619 (0), 2672 (2ш), 2704 (0), 2730 (0), 2756 (0ш), 2858 (10ш), 2895 (3р), 2933 (10ш), 3027 (1).

Интенсивности приведены в 10-бальной визуальной шкале. Спектр весьма упрощен, вместо ожидавшихся на основании расчета 108 частот было получено только 52 частоты. Такое упрощение спектра может быть объяснено только высокой степенью симметрии молекулы (которой мы на основании других данных придаем строение (VI)). Можно также отметить, что в области «пульсирующих» частот циклогексанового (802 см^{-1}) и циклобутанового (1010 см^{-1}) колец в исследованном спектре имеются довольно интенсивные частоты, вернее, наборы частот (794 и 806).

Следует отметить, что при неполном гидрировании в тех же условиях, но за 6 час. присоединились только 8 атомов водорода. Свойства этого продукта: т. кип. $128-130^\circ$ при 3—4 мм, $d_{20}^{20} = 0,9985$; $n_D^{20} = 1,5565$.

Найдено %: С 89,6; Н 10,25
С₁₄Н₁₈. Вычислено %: С 90,32; Н 9,68

После разложения водой озонидов вещества с т. пл. 103° муравьиная кислота была идентифицирована через каломель и количественно определена по методу Скала. Кислота с т. пл. 120° была идентифицирована как бензойная по пробе смешения.

Перекристаллизованный из спирта продукт окисления хромовым ангидридом представлял собой иголочки лимонно-желтого цвета с т. пл. $111-112^\circ$.

Найдено %: С 81,87; Н 4,37
С₁₄Н₈О₂. Вычислено %: С 80,8; Н 3,84

Это кристаллическое вещество дает с солянокислым гидроксиламином оксим с т. пл. 176° , представляющий собой красивые красного

цвета кристаллы. После перекристаллизации из бензола в оксиде было определено содержание азота.

Найдено %: N 5,79, 5,89
 $C_{14}H_9O_2$. Вычислено %: N 6,26

Институт органической химии
Академии наук СССР
Институт химии Академии наук Груз.ССР

Поступило
19 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Лагидзе, Тр. Ин-та химии АН Груз. ССР, **10**, (6) (1950). ² W. Rerpe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toerpe, Chem. Ann., **560**, 1 (1948).