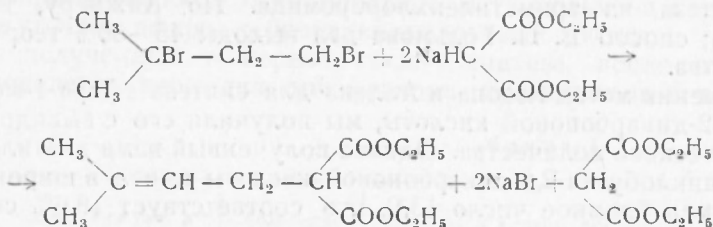


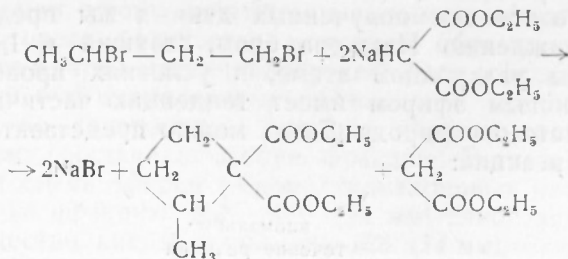
Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и М. Ю. ЛУКИНА

**СИНТЕЗ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА  
1-МЕТИЛЦИКЛОБУТАН-2,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

В 1898—1902 гг. В. Н. Ипатьев изучал взаимодействие натрий-малонового эфира с дибромидами различного строения общей формулы  $C_nH_{2n}Br_2$ . Он наблюдал, что при проведении этой реакции с дибромидами, имеющими один атом брома у третичного углеродного атома, имеет место отщепление элементов бромистого водорода и образуются эфиры замещенных аллилмалоновых кислот (1):



Если же в реакцию брать дибромиды, у которых атомы галоидов расположены у первичных углеродов, или один у первичного, а другой у вторичного, то они, по мнению Ипатьева, неспособны отщеплять в условиях этой реакции бромистый водород. Так, действуя 1,3-дибромбутаном на натриймалоновый эфир (2), Ипатьев не наблюдал никаких осложнений и получил диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты с т. кип. 155—165° (16 мм) по уравнению:



После омыления эфира получалась дикарбонвая кислота, для которой элементарный анализ отвечал составу циклобутандикарбонвой кислоты.

Мы синтезировали диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-2,2-дикарбонвой кислоты, пользуясь методикой Кэсона и Аллена (3), предложенной ими в 1949 г. для синтеза диэтилового эфира циклобутан-1,1-дикарбонвой кислоты. По этой методике к натриймалоновому эфиру при нагревании приливается одновременно алкоголят натрия и триметилен-

дибромид. При этом диэтиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты получается с выходом 60% теории.

В литературе описано несколько способов получения этого эфира. Так, Перкин (4), по способу которого работал Ипатьев, нагревал смесь алкоголята натрия, малонового эфира и триметилендибромидом и получал при этом диэтиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты с выходом 25%. Тот же выход получали Хейсиг и Стодола (5) при приливании алкоголята натрия к смеси малонового эфира и триметилендибромидом.

Н. М. Кижнер (6) получал диэтиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты с 40% выходом взаимодействием натриймалонового эфира с триметиленхлорбромидом. На получающийся в качестве промежуточного продукта  $\gamma$ -хлорпропилмалоновый эфир он действовал алкогольтом натрия, что приводило к циклизации.

В. П. Гольмов и Б. А. Казанский (7) проводили синтез Н. М. Кижнера по стадиям, с выделением промежуточного продукта. Ими были найдены условия, значительно повышающие выход  $\gamma$ -хлорпропилмалонового эфира, что дало увеличение выхода диэтилового эфира циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты до 60% теории.

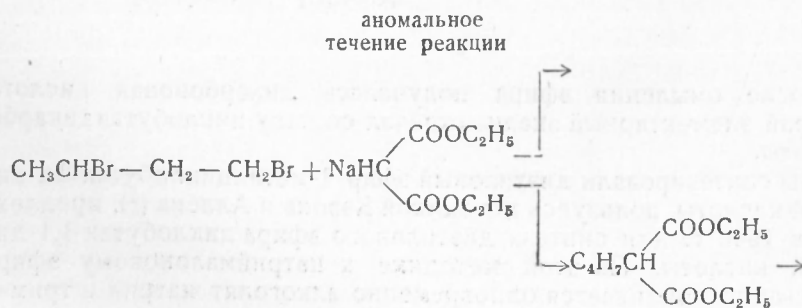
При получении этилциклобутана (8) мы синтезировали диэтиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты из триметилендибромидом и малонового эфира, применяя методики Н. М. Кижнера и В. П. Гольмова (10). При этом мы получали меньшие выходы, чем это описано для синтеза из триметиленхлорбромидом. По Кижнеру, выход был 35—38%; способ В. П. Гольмова дал выходы 45—50% теоретического количества.

Применив метод Кэсона и Аллена для синтеза эфира 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты, мы получили его с выходом 50—55% теоретического количества. Однако полученный нами диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты кипел в широких пределах и имел бромное число 13,9, что соответствует 18,6% содержания непредельных.

Чтобы убедиться в том, что причиной возникновения непредельных не является применение впервые использованной нами методики, мы синтезировали эфир другим путем, по Кижнеру, однако полученное вещество кипело при 117—125° (18 мм) и содержало, судя по бромному числу, около 15% непредельных.

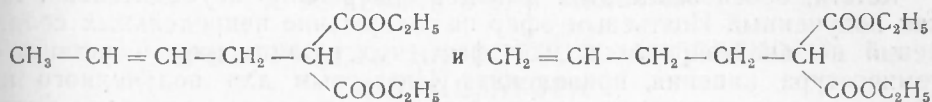
Для сравнения было определено бромное число полученного нами ранее диэтилового эфира циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты, которое оказалось равным 1,0 (1,2% непредельных).

Тогда на основании полученных данных мы предположили, что, вопреки утверждению Ипатьева, бром, стоящий в 1,3-дибромбутане при вторичном углеродном атоме, в условиях проведения синтеза с натриймалоновым эфиром имеет тенденцию частично отщепляться в виде бромистого водорода. Тогда можно представить себе следующее течение реакции:





В литературе описано два из могущих образоваться в результате аномального течения реакции эфира бутенилмалоновых кислот:



Они, по данным Линстеда и сотрудников<sup>(9)</sup>, имеют т. кип. 132° (20 мм) и 116—121° (12 мм) и, естественно, не могут быть отделены разгонкой от фракции 117—125° (18 мм), которую мы собираем при синтезе как диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты.

Тогда был предпринят синтез диэтилового эфира 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты по методике В. П. Гольмова с выделением промежуточных эфиров  $\gamma$ -бромалкилмалоновых кислот.

Продукт, полученный в первой стадии синтеза, после отгонки избытка малонового эфира дал три фракции, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Фракция	Т-ра кип. в ° при 14 мм	Количество в г	Бромное число	Содерж. непредельных в %
1	105—120	32,2	3,8	7,2
2	120—150	15,2	14,9	27,2
3	158—160	107,8	2,1	4,0

В первой фракции, кроме остатков малонового эфира, возможно присутствие некоторого количества могущего образоваться на этой стадии диэтилового эфира 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты в смеси с эфирами бутенилмалоновых кислот.

Та же смесь, но содержащая, главным образом, непредельные эфиры, повидимому, составляет вторую фракцию. В третьей фракции мы предположили смесь эфиров  $\gamma$ -бромалкилмалоновых кислот.

Под действием на фракцию 158—160° (14 мм) алкоголятом натрия, мы получили вещество, кипящее при 124—128° (14 мм), которое содержало около 5% непредельных.

После обработки продукта реакции крепкой серной кислотой, промывки и сушки мы получили диэтиловый эфир 1-метилциклобутандикарбоновой кислоты, практически не содержащий непредельных (бромное число 0,01): т. кип. 113—114° (13 мм);  $n_D^{20} = 1,4358$ ;  $d_4^{20} = 1,0282$ .

\* Диэтиловый эфир  $\gamma$ -бромбутилмалоновой кислоты в условиях проведения синтеза может, отщепляя бромистый водород, переходить в эфиры бутенилмалоновых кислот.

Найдено %: С 61,58, 61,36; Н 8,45, 8,47  
C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 61,64; Н 8,47

Из этилового эфира 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты был получен диамид, плавящийся после перекристаллизации при 196,5°.

Найдено %: N 17,85; 18,02  
C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 18,02

Таким образом, из только что изложенного следует, что выводы Ипатьева о поведении дибромидов с одним из атомов брома, стоящим у вторичного углеродного атома, в реакции с натриймалоновым эфиром не соответствуют действительности.

Кстати, обоснование этих выводов совершенно неубедительно, так как полученный Ипатьевым эфир на содержание непредельных соединений не анализировался. Тот факт, что единственная константа — температура кипения, приведенная Ипатьевым для полученного им эфира, сильно отличается от нашей, позволяет думать, что в его руках не было индивидуального вещества.

На самом деле синтез диэтилового эфира 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты осложняется побочной реакцией, в результате которой образуется смесь диэтилового эфира 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты и эфиров бутенилмалоновых кислот.

Получение чистого эфира возможно или проведением синтеза по стадиям, пользуясь методикой В. П. Гольмова и Б. А. Казанского, или разделением смеси циклического и непредельных эфиров химическим путем.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
30 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Н. Ипатьев, ЖРХО, **30**, 391 (1898); **31**, 349 (1899). <sup>2</sup> В. Н. Ипатьев, ЖРХО, **34**, 355 (1902). <sup>3</sup> J. Cason and Ch. F. Allen, Journ. Org. Chem., **14**, 1036 (1949). <sup>4</sup> W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc., **51**, 1 (1887). <sup>5</sup> G. H. Heisig and F. H. Stodola, Org. Synth., **23**, 16 (1943). <sup>6</sup> Н. М. Кижнер, Исследования в области органической химии, изд. АН СССР, М.—Л., 1937, стр. 259. <sup>7</sup> В. П. Гольмов и Б. А. Казанский, Синтезы органических соединений, Сборн. 1, изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 93. <sup>8</sup> Б. А. Казанский и М. Ю. Лукина, ДАН, **74**, 263 (1950). <sup>9</sup> E. N. Eccott and R. P. Linstead, Journ. Chem. Soc., 2153 (1929); R. P. Linstead and H. N. Rydon, *ibid.*, 1995 (1934). <sup>10</sup> В. П. Гольмов, ЖОХ, **19**, 1679 (1949).