

Р. Я. ЛЕВИНА, Т. И. ТАНЦЫРЕВА, В. Н. ВИНОГРАДОВА и Е. Г. ТРЕЩОВА

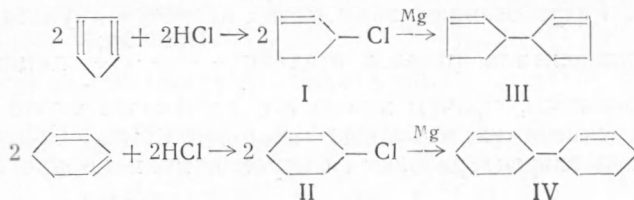
ЦИКЛОПЕНТАДИЕН И ЦИКЛОГЕКСАДИЕН В СИНТЕЗЕ
БИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 IV 1952)

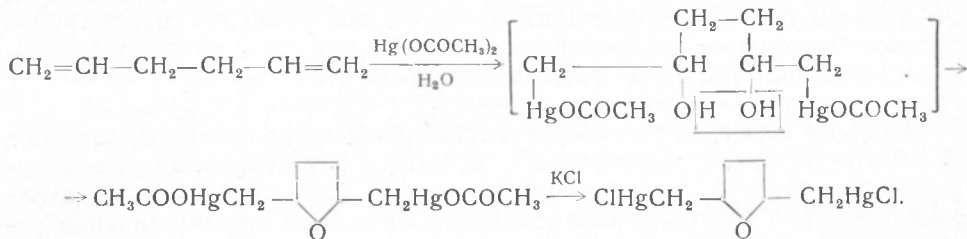
Действие магния на первичные аллильные галогениды является, как известно, методом синтеза диаллила и некоторых его гомологов. Третичные аллильные галогениды, реагируя с магнием, не образуют углеводородов ряда диаллила, а отщепляют галоидоводород (1).

Вторичные аллильные галогениды по своему поведению в реакции с магнием подобны первичным галогенидам, т. е. образуют гомологи диаллила. Эта мало изученная реакция описана на примере гидробромида (2, 3) и гидрохлорида (4) пиперилена.

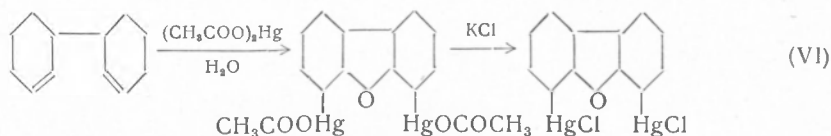
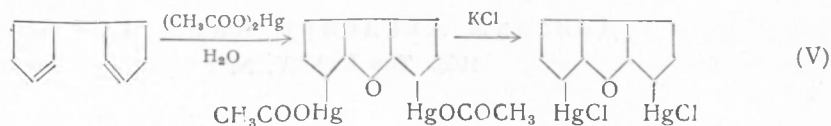
В настоящей работе реакция между магнием и гидрохлоридами циклопентадиена и циклогексадиена-1,3, являющимися вторичными галогенидами аллильного типа, была применена для синтеза циклических аналогов диаллила — Δ2,2'-дициклопентенила (III) и Δ2,2'-дициклогексенила (IV) (выходы, соответственно, 41 и 40% от теоретического, считая на исходные циклические диены):



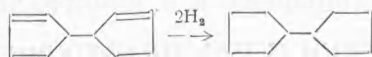
Полученные углеводороды были охарактеризованы кристаллическими тетрабромидами. Как показали А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко (5), диаллил, реагируя с ацетатом ртути в водном растворе, образует производное тетрагидрофурана:



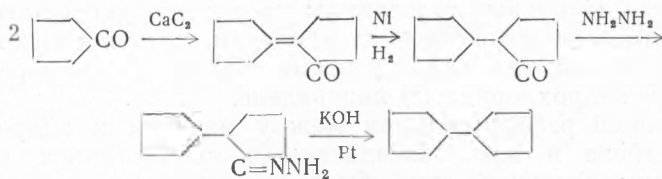
Мы применили эту реакцию к дициклопентенилу и дициклогексенилу и получили соответствующие кристаллические ртутные производные их:



Каталитическим гидрированием $\Delta^{2,2'}$ -дициклопентенила был получен дициклопентил:



Необходимо отметить, что в то время как для получения дициклогексила существует простой путь — каталитическое гидрирование дифенила, методы, описанные для получения дициклопентила, являются либо гораздо более многостадийными, чем метод, разработанный нами, либо дают малый выход углеводорода. Так, описан четырехстадийный синтез дициклопентила из циклопентанона (⁶, ⁷) (выход 12% от теоретического (⁷), считая на циклопентанон):



Действие натрия на бромциклопентан (⁸) дает незначительный выход дициклопентила; при применении иодциклопентана выход также составлял лишь 17% от теоретического, считая на исходный циклопентанон (⁹). Разработанный нами метод является двухстадийным синтезом дициклопентила (циклопентадиен $\xrightarrow{\text{HCl}} \xrightarrow{\text{Mg}}$ дициклопентенил $\xrightarrow{2\text{H}_2}$ дициклопентил), причем выход его составляет около 40% от теоретического, считая на исходный циклопентадиен. Синтезированный дициклопентил охарактеризован спектром комбинационного рассеяния.

Экспериментальная часть

3-хлорциклопентен-1 и 3-хлорциклогексен-1. К 33 г (0,5 моля) циклопентадиена, полученного деполимеризацией димера, вводился при охлаждении (снегом с солью) сухой хлористый водород до привеса в 18,3 г (0,5 моля). В таких же условиях проводилось гидрохлорирование циклогексадиена-1,3. Полученные гидрохлориды — 3-хлорциклопентен (I) и 3-хлорциклогексен (II) — не перегонялись, а сразу вводились в реакцию с магнием.

$\Delta^{2,2'}$ -дициклопентенил и $\Delta^{2,2'}$ -дициклогексенил. К 12 г (0,5 г-ат.) магния, покрытого абсолютным эфиром (200 мл) и активированного небольшим количеством заранее приготовленного этилмагнийбромида (в эфире), вводился при постоянном перемешивании раствор хлорциклопентена в абсолютном эфире с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел; перемешивание продолжалось еще 2 часа при комнатной температуре. Разложение реакционной смеси производилось выливанием на лед (непрореагировавший магний отделялся, про-

мывался водой и эфиром); водный слой подкислялся концентрированной соляной кислотой и дважды экстрагировался эфиром. После обычной обработки эфирного раствора, отгонки эфира и перегонки продукта реакции в вакууме (с высоким дефлегматором) было выделено 14 г (выход 41% от теоретического, считая на циклопентадиен) Δ2,2'-дициклопентенила (III): т. кип. 54° (8 мм); n_D^{20} 1,4939; d_4^{20} 0,9086. MR_D 42,98. $C_{10}H_{14}F_2$. Вычислено: MR_D 43,05.

Найдено %: С 89,63, 89,67; Н 10,32, 10,47
 $C_{10}H_{14}$. Вычислено %: С 89,55; Н 10,45

Литературные данные (¹⁰): т. кип. 70° (15 мм); n_D^{20} 1,4940.

По описанной выше методике взаимодействием 3-хлорциклогексана (0,5 моля) с магнием (12 г) синтезировался и Δ2,2'-дициклогексенил (IV); выход составлял 12 г (40% от теоретического, считая на исходный циклогексадиен): т. кип. 101° (9 мм); n_D^{20} 1,5122; d_4^{20} 0,9305. MR_D 52,36. $C_{12}H_{18}F_2$. Вычислено: MR_D 52,28.

Найдено %: С 88,99, 88,87; Н 11,11, 11,29
 $C_{12}H_{18}$. Вычислено %: С 88,82; Н 11,18

Литературные данные для Δ2,2'-дициклогексенила: т. кип. 127° (30 мм) (получен в качестве побочного продукта при взаимодействии хлорциклогексена с C_2H_5MgBr) (¹¹); т. кип. 234°; n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 0,9293 (выделен из продуктов разложения полимера дициклогексенилсульфона (¹²)).

Тетрабромиды Δ2,2'-дициклопентенила и Δ2,2'-дициклогексенила. Бромирование Δ2,2'-дициклопентенила и Δ2,2'-дициклогексенила в сухом хлороформе (при охлаждении снегом с солью) привело к получению кристаллических тетрабромидов с т. пл. 177—178° и, соответственно, 158°, после перекристаллизации из петролейного эфира. Оба тетрабромиды нерастворимы в спирте и эфире.

Тетрабромид дициклопентенила (в литературе не описан):

Найдено %: С 26,50, 26,56; Н 3,22, 3,19; Br 70,70, 70,67
 $C_{10}H_{14}Br_4$. Вычислено %: С 26,43; Н 3,08; Br 70,49

Литературные данные для тетрабромиды дициклогексенила (¹²): т. пл. 158°.

Ртутные производные Δ2,2'-дициклопентенила и Δ2,2'-дициклогексенила. К 1 г Δ2,2'-дициклопентенила прибавлялся раствор 5 г уксуснокислой ртути в 14 мл воды. На следующий день реакционная смесь отфильтровывалась от выпавшего осадка и к фильтрату добавлялся раствор 1,2 г хлористого калия в 10 мл воды. Выпавший белый творожистый осадок ртутного производного (V) был дважды промыт водой, растворен в ацетоне и высажен из ацетонового раствора прибавлением воды. Ди-(хлормеркур)-производное Δ2,2'-дициклопентенила (в литературе не описано) разлагается, не плавясь, при нагревании.

Найдено %: С 19,31, 19,40; Н 2,46, 2,45; Hg 64,57, 64,54
 $C_{10}H_{14}OHg_2Cl_2$. Вычислено %: С 19,31; Н 2,27; Hg 64,48

Полученное по описанной методике ди-(хлормеркур)-производное дициклогексенила (VI) (в литературе не описано) также разлагается, не плавясь, при нагревании.

Дициклопентил. Гидрирование Δ2,2'-дициклопентенила (12 г) производилось при 160° над никелем на окиси алюминия; полученный дициклопентил обладал следующими константами: т. кип. 188° (765 мм); 57° (8 мм); n_D^{20} 1,4648; d_4^{20} 0,8669. MR_D 44,06. $C_{10}H_{18}$. Вычислено: MR_D 43,98.

Литературные данные (?): т. кип. 188—190°; 85—86° (15 мм);
 n_D^{20} 1,4654; d_4^{20} 0,8665.

Спектр комбинационного рассеяния дициклопентила: 224 (0), 225 (8), 288 (5), 323 (68), 347 (10), 401 (8; в), 521 (5), 591 (5; ф), 699 (8), 792 (8), 833 (12), 862 (17,5), 893 (64), 918 (5), 935 (8), 956 (5), 963 (12,5), 1018—1027 (37,5; в), 1056 (7), 1085 (5), 1101 (35; в), 1144 (8), 1176 (11), 1193 (36; в), 1237 (5), 1287 (10; в, дв), 1317 (21), 1356 (14,5), 1383 (13), 1443 (83), 1465 (6), 2868 (5), 2875 (10), 2947 (5), 2954 (4).

Интенсивности линий в области 200—1465 см⁻¹ измерялись фотометрически. Методика фотометрирования описана в предшествующих работах (13). Значения интенсивностей приведены на моль и см⁻¹ в единицах циклогексановой шкалы; в которой за основу принята линия циклогексана 802 см⁻¹; интенсивность этой линии принята равной 250 ед./моль·см⁻¹. Спектр в области 2000—3000 см⁻¹ не фотометрировался; интенсивности определялись визуально в 10-балльной шкале.

В спектре дициклопентила имеется ряд частот (839, 893, 1018—1027, 1101, 1193, 1287), характерных для циклопентана* и некоторых моноалкилциклопентанов (14). Таким образом, введение циклопентильной группы вместо алкильной не изменяет колебаний циклопентанового кольца, характерных для моноалкилциклопентанов.

Поступило
23 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Я. Левина и С. А. Егорова, ЖОХ, 16, 821 (1946). ² J. Mulliken, R. Waketan and H. Gerry, J. Am. Chem. Soc., 57, 1605 (1935). ³ Ch. Prevost, Bull. Soc. Chim., (4), 49, 1368 (1931). ⁴ A. Henne and H. Chanon, J. Am. Chem. Soc., 66, 392 (1944). ⁵ А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 296 (1943). ⁶ Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ЖРХО, 62, 1343 (1930). ⁷ Ю. К. Юрьев, Р. Я. Левина и М. И. Спектор, ЖОХ, 7, 1581 (1937). ⁸ Н. Д. Зелинский, И. Н. Тиц и Л. Фатеев, Вестн. МГУ, 59, 2580 (1926). ⁹ М. С. Эвентова, Уч. зап. МГУ, 71, 20 (1941). ¹⁰ H. Moureu, P. Chovin et M. Brunet, Bull. Soc. Chim., 1, 96 (1948). ¹¹ A. Berlande, C. r., 213, 484 (1941). ¹² D. Frederik, H. Cogan and C. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 56, 1815 (1934). ¹³ Е. Г. Трещова и В. М. Татевский, Вестн. МГУ, № 11, 149 (1948). ¹⁴ П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, О. П. Соловова, М. Б. Турова-Поляк и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 7 (1946).

* Линия 839 см⁻¹ отсутствует в спектре циклопентана и, возможно, не относится к колебаниям циклопентанового кольца.