

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

### СИНТЕЗ 1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОБУТАНА

Из возможных изомерных диметилциклобутанов синтезирован пока лишь 1,3-диметилциклобутан (1).

В 1932 г. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк (2), нагревая циклогексан с галоидным алюминием, в числе других продуктов реакции получили углеводород с т. кип. 68—70°. Авторы приписали ему структуру 1,2-диметилциклобутана, и под этим названием он вошел в ряд справочников (3). Однако, повторив эту работу в 1951 г. (4), те же авторы показали, что углеводород с т. кип. 68—70° на самом деле представляет собой не 1,2-диметилциклобутан, а смесь метилциклопентана с небольшой примесью продуктов распада циклогексана. Других указаний на получение 1,2-диметилциклобутана в литературе нет.

Для получения 1,2-диметилциклобутана мы пользовались той же схемой, что и для синтеза 1,3-диметилциклобутана (1), с той лишь разницей, что исходным веществом являлся диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты. Эфир этот получался из 1,3-дибромбутана (5) и натрий-малонового эфира, причем, как это было нами ранее отмечено (6), одновременно с ним образовывалось до 20% эфиров бутенилмалоновых кислот. Для дальнейшей работы употреблялся эфир, тщательно очищенный от примеси непредельных соединений.

Омыление эфира, декарбокислирование 1-метил-2,2-дикарбоновой кислоты, а также получение альдегида 1-метилциклобутан-2-карбоновой кислоты проводилось по методикам, описанным в синтезе 1,3-диметилциклобутана. Восстановлением альдегида по Кижнеру получался 1,2-диметилциклобутан.

При перегонке углеводорода на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок обнаружилось, что около 80% вещества перегналось в интервале 56,8—56,9°, а остальное количество до 75°.

Плато при —122,5° на кривой плавления вещества, кипящего при 56,8—56,9°, позволяет предположить, что оно является индивидуальным углеводородом — одной из стереоизомерных форм 1,2-диметилциклобутана. Судя по повышенному инкременту молекулярной рефракции (1, 7), углеводород этот является транс-1,2-диметилциклобутаном. Что касается фракции 56,9—75,0°, то она, по нашему предположению, представляет собой смесь транс- и цис-изомеров 1,2-диметилциклобутана. На основании кривой разгонки можно допустить, что температура кипения цис-формы лежит между 67 и 68°. При такой большой разнице в температурах кипения транс- и цис-форм разделение их перегонкой не представляло бы большого труда, однако, повидимому, количество цис-изомера в данном случае настолько мало, что при имеющемся в нашем распоряжении количестве исходной углеводородной смеси не может быть выделено.

Уже при синтезе 1,3-двузамещенных циклобутановых углеводородов (1, 7) мы всегда сталкивались с тем явлением, что цис-формы получались в значительно меньших количествах, чем соответствующие транс-формы. Можно предположить, что в случае 1,2-диметилциклобутана цис-форма

является еще более неустойчивой, и вследствие этого количество ее получающееся при синтезе, значительно меньше, чем в случаях 1,3-двузамещенных циклобутанов.

Подтверждением этого предположения могут служить работы Рида (8) и Кьюпери и Карозерса (9). В первом случае при термической димеризации бутадиена был получен транс-1,2-дивинилциклобутан. Во втором случае транс-1,2-дивинилэтинилциклобутан получался термической полимеризацией дивинилацетилена. В обоих случаях циклоформы углеводородов обнаружены не были.

### Экспериментальная часть\*

#### 1-Метилциклобутан-2-карбоновая кислота

$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$  получалась смылением диэтилового эфира 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты и декарбокислированием образующейся 1-метилциклобутан-2,2-дикарбоновой кислоты. Средний выход 80,5% теоретического. Т. кип. 199—203° (758,6 мм);  $n_D^{20}$  1,4402;  $d_4^{20}$  1,0112;  $MR_D$  29,75, вычислено для  $C_6H_{10}O_2$   $MR_D$  29,24; инкремент  $MR_D$  0,51.

Найдено %: С 63,17; 63,25; Н 8,85; 8,96

$C_6H_{10}O_2$ . Вычислено %: С 63,11; Н 8,84

#### Анилид 1-метилциклобутан-2-карбоновой кислоты

$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CONH}-C_6H_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$  получался приливанием хлорангидрида 1-метилциклобутан-2-карбоновой кислоты к свежеперегнанному анилину. Перекристаллизован из горячего водно-спиртового раствора. Т. пл. 128,5—129,0°.

Найдено %: N 7,46; 7,35

$C_{12}H_{15}ON$ . Вычислено %: N 7,44

Альдегид 1-метилциклобутан-2-карбоновой кислоты  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$  получался пропусканьем смеси 1-метилциклобутан-

Таблица 1

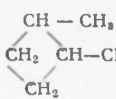
Фракции	Т. кип. в ° (760 мм)	Колич. в мл.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
1	56,8—56,9	9,5	1,3893	0,7029
2	56,9	28,5	1,3893	0,7029
3	56,9—66,5	6,0	1,3948	0,7117
4	66,5—69,0	4,5	1,3958	0,7132
5	69,0—75,0	1,5	1,3965	—
		50,0		

2-карбоновой и муравьиной кислот над закистью марганца при температуре 315°. Средний выход 59,8%, считая на вошедшую в реакцию 1-метилциклобутан-2-карбоновую кислоту. Т. кип. 122—126° (753,4 мм);  $n_D^{20}$  1,4298;  $d_4^{20}$  0,8934;  $MR_D$  28,35, вычислено для  $C_6H_{10}O$   $MR_D$  27,72; инкремент  $MR_D$  0,63.

\* Методики получения всех производных, описанных в экспериментальной части, аналогичны описанным при синтезе 1,3-диметилциклобутана (1), поэтому в настоящей работе они не приводятся.

Семикарбазон альдегида 1-метилциклобутан-2-карбоновой кислоты имеет т. пл. 124,3—124,5°.

Найдено %: N 26,67; 26,54  
 $C_7H_{13}ON_3$ . Вычислено %: N 27,12

1,2-диметилциклобутан  получался разложением гидразона альдегида 1-метилциклобутан-2-карбоновой кислоты по Кижнеру. Средний выход углеводорода 70,6% теоретического, считая на альдегид.

Полученный углеводород в количестве 52,00 мл перегонялся на колонке эффективностью 60 теоретических тарелок при флегмовом числе 50. В колонку, кроме того, было залито 15 мл *n*-гептана ( $n_D^{20}$  1,3875), что дало возможность более полно отогнать 1,2-диметилциклобутан. Результаты разгонки приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Фракции 1 и 2, согласно изложенным выше соображениям, являются транс-1,2-диметилциклобутаном с т. кип. 56,8—56,9° (760 мм);  $n_D^{20}$  1,3893;  $d_4^{20}$  0,7029;  $MR_D$  28,33, вычислено для  $C_8H_{12}$   $MR_D$  27,71; инкремент  $MR_D$  0,62; т. пл. — 122,5°; анилиновая точка 52,0°.

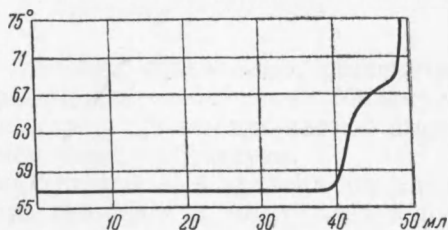


Рис. 1

Найдено %: C 85,52; 85,36; H 14,50; 14,63  
 $C_8H_{12}$ . Вычислено %: C 85,62; H 14,38

Фракции 3, 4 и 5 являются смесью транс- и цис-изомеров 1,2-диметилциклобутана. Для фракции 4:

Найдено %: C 85,43; 85,42; H 14,63; 14,84  
 $C_8H_{12}$ . Вычислено %: C 85,62; H 14,38.

Институт органической химии  
 им. Н. Д. Зелинского  
 Академии наук СССР

Поступило  
 12 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 47 (1951).
- <sup>2</sup> Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, 2, 666 (1932).
- <sup>3</sup> Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М.—Л.: 1953; М. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, N. Y., 1943, p. 108; G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, N. Y., 1940, p. 49.
- <sup>4</sup> Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк и др., ЖОХ, 21, 2160 (1951).
- <sup>5</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Синтезы органических соединений, изд. АН СССР, сборн. II, 1952, стр. 79.
- <sup>6</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, 88, 693 (1952).
- <sup>7</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 314 (1952).
- <sup>8</sup> H. W. B. Reed, J. Chem. Soc., 685 (1951).
- <sup>9</sup> M. E. Cuperly, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 56, 4167 (1934).