Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА, Л. А. НАХАПЕТЯН

О ДЕГИДРАТАЦИИ ДИМЕТИЛЦИКЛОБУТИЛКАРБИНОЛА

Ряд своих работ Н. М. Кижнер ([1]) посвятил получению изопропилциклобутана из диметилциклобутилкарбинола. Однако ни прямая дегидратация третичного спирта щавелевой или разбавленной серной кислотой, ни отщепление бромистого или иодистого водорода от полученного из спирта бромида или иодида не привели к образованию углеводорода ряда циклобутана: происходило расширение четырехчленного кольца в пятичленное с образованием 1,1-диметилциклопентена и 1,2-диметилциклопентена. Аналогичные превращения наблюдались Н. М. Кижнером и при дегидратации диэтилциклобутилкарбинола ([2]), и только в случае дифенилциклобутилкарбинола получился нормальный продукт дегидратации — дифенилметиленциклобутан ([3]).

Шаванн и Шиурдоглу ([4]), применяя другие кислые дегидратирующие агенты (муравьиную кислоту и *п*-толуолсульфокислоту), получили из диметилциклобутилкарбинола также только продукты изомеризации, в основном 1,2-диметилциклопентен-1.

Изучению действия HCl и H_2SO_4 различной концентрации на третичные спирты циклобутанового ряда посвящен ряд работ Т. А. Фаворской и И. П. Яковлева ([5]). Пытаясь найти связь между строением третичного спирта и его склонностью к изомеризации, авторы исследовали диизопропил-, метилфенил-, этилфенил- и изопропилфенилциклобутилкарбинолы. Употребляя 25—50% H_2SO_4 и 18—36% HCl, авторы в некоторых случаях наблюдали сохранение четырехчленного цикла в продуктах дегидратации, однако непредельные углеводороды были получены ими в малых количествах с широкими интервалами кипения и в чистом виде не выделялись.

В 1936 г. Б. А. Казанский ([6]) провел дегидратацию диметилциклобутилкарбинола в условиях, исключающих применение реагентов кислого характера,— разложением его ксантогенового эфира в среде декалина. Продукт дегидратации представлял собой смесь изопропенил- и изопропилиденциклобутана (строение его было доказано окислением). Гидрированием этой смеси впервые был получен изопропилциклобутан.

В 1953 г. Ипатьев с сотр. ([7]) провели дегидратацию диметилциклобутилкарбинола нагреванием его с фенилизоцианатом, в результате чего образовалась смесь непредельных углеводородов, которая при гидрировании дала изопропилциклобутан.

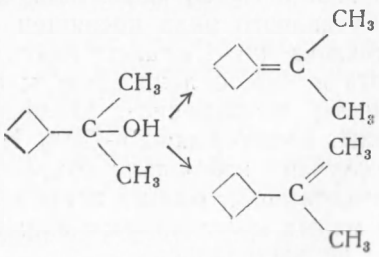
В наиболее чистом виде был синтезирован изопропилциклобутан в работе Борда с сотр. ([8]) иным путем. При действии Zn на 1-бром-2,2-ди-(бромметил)-3-метилбутан авторы в качестве основного продукта получили изопропилиденциклобутан (строение доказано озонированием). Т. кип. 107,26° (760 мм); т. пл. —58,33°; n_D^{20} 1,4459; d_4^{20} 0,7823; MR_D 32,75. Гидрированием его над скелетным никелем был получен изопропилциклобутан, который после перегонки на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок имел следующие кон-

станты: т. кип. 92,70° (760 мм); т. пл. —106,43°; n_{20}^{D} 1,4080; d_4^{20} 0,7376; MR_D 32,81, вычислено для C_7H_{14} 32,33, инкремент MR_D 0,48.

В последнее время большое число углеводородов циклопропанового ряда с двойной связью в боковой цепи было получено с хорошими выходами (70—80%) дегидратацией соответствующих третичных спиртов при перегонке их с несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 ([9], [10]). Мы решили применить такой способ дегидратации к третичным спиртам циклобутанового ряда и, в частности, к диметилциклобутилкарбинолу.

Оказалось, что при дегидратации диметилциклобутилкарбинола перегонкой с 2 каплями концентрированной H_2SO_4 получается смесь олефинов с выходом в 74%. При разгонке ее на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок были выделены фракции: с т. кип. 98,7° (760 мм), с т. кип. 107,3° (760 мм) и промежуточная. Фракция 98,7° по свойствам похожа на ранее полученный Б. А. Казанским продукт дегидратации диметилциклобутилкарбинола, состоявший главным образом из изопропенилциклобутана. Фракция 107,3° (760 мм) по константам походит на изопропилиденциклобутан, синтезированный Бордом и сотр. ([8]). При ее гидрировании был получен изопропилциклобутан с константами, очень близкими к константам, приведенным в работе Борда с сотр. Первая фракция при гидрировании также дала изопропилциклобутан с теми же константами. Это еще раз подтверждает наше предположение, что эта фракция представляет собой изопропенилциклобутан. Гидрирование промежуточной фракции дало те же результаты.

На основании сказанного можно сделать вывод, что при дегидратации диметилциклобутилкарбинола нагреванием с несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 с хорошим выходом получаются оба возможных олефина с четырехчленным кольцом по уравнению:



Образование углеводородов с пятичленном циклом, как это описано в цитированных выше работах, не имеет места.

Экспериментальная часть

Диметилциклобутилкарбинол. 85 г (0,66 моля) этилового эфира циклобутанкарбоновой кислоты в 90 мл абсолютного эфира приливались в токе азота при 30—40° и размешивании к гриньяровскому реактиву, полученному взаимодействием хлористого метила и 49 г (2 г-атома) Mg в 1500 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь оставлялась на ночь, затем нагревалась до кипения в течение 2 час. и выливалась на размельченный лед. Основная соль магния растворялась приливанием разбавленной уксусной кислоты, эфирный слой отделялся, а водный трижды экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался 10% раствором $NaHCO_3$ до нейтрализации уксусной кислоты, затем водой. Эфир отгонялся, и остаток кипятился с этилатом натрия для омыления не вошедшего в реакцию эфира циклобутанкарбоновой кислоты. После отгонки этилового спирта остаток разбав-

лялся водой, верхний слой диметилциклобутилкарбинола отделялся, а водный трижды экстрагировался эфиром.

Эфирный раствор диметилциклобутилкарбинола сушился, эфир отгонялся, и остаток разгонялся из колбы Фаворского. Фракция 146,3—146,5° (768 мм) представляла собой диметилциклобутилкарбинол. Выход 56,6 г (73% от теории, считая на взятый эфир циклобутанкарбоновой кислоты); n_D^{20} 1,4462; d_4^{20} 0,8944; MR_D 34,04, вычислено для $C_7H_{14}O$ 33,85, инкремент MR_D 0,19.

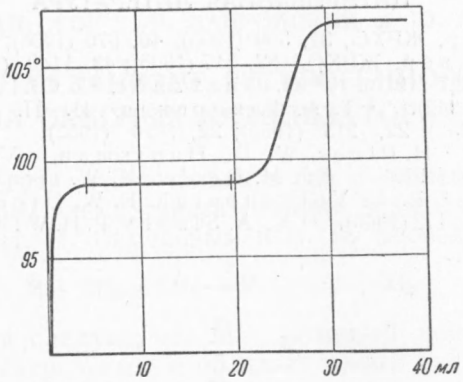


Рис. 1. Кривая разгонки смеси изопропенил- и изопропилиденциклобутана

Дегидратация диметилциклобутилкарбинола. 50 г диметилциклобутилкарбинола нагревались с 2 каплями концентрированной H_2SO_4 в колбе, соединенной с ректификационной колонкой со стеклянной насадкой. По мере дегидратации диметилциклобутилкарбинола углеводород отгонялся и собирался вместе с водой в приемнике. Углеводородный слой промывался водой, 10% раствором $NaHCO_3$ и снова водой. Высушенный над плавленым $CaCl_2$ углеводород (42 мл) кипятился с металлическим натрием и разгонялся на колонке с медной насадкой эффективностью в 40 теоретических тарелок. Результаты разгонки приводятся на рис. 1.

Фракция 98,7° (760 мм) представляет собою изопропенилциклобутан; n_D^{20} 1,4347; d_4^{20} 0,7743; MR_D 32,36, вычислено для C_7H_{12} с одной двойной связью 31,86, инкремент MR_D 0,50.

Фракция 107,3° (760 мм) представляет собою изопропилиденциклобутан; n_D^{20} 1,4452; d_4^{20} 0,7842; MR_D 32,63, вычислено для C_7H_{12} с одной двойной связью 31,86, инкремент MR_D 0,77.

Гидрирование фракций 98,7°; 107,3° и промежуточной (98,7—107,3°) проводилось при комнатной температуре над платинированным углем в утке обычного типа. Во всех случаях растворителем служил перегнанный этиловый спирт. После гидрирования углеводород отгонялся с водяным паром, углеводородный слой отделялся, очищался хроматографированием на колонке с силикагелем и перегонялся.

Фракция 98,7° (760 мм) дала углеводород с т. кип. 92,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4082; d_4^{20} 0,7381; MR_D 32,81, вычислено для C_7H_{14} 32,33, инкремент MR_D 0,48.

Фракция 107,3° (760 мм) дала углеводород с т. кип. 92,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4080; d_4^{20} 0,7384; MR_D 32,78, вычислено для C_7H_{14} 32,33, инкремент MR_D 0,45.

Фракция 98,7—107,3° (760 мм) дала углеводород с т. кип. 92,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4081; d_4^{20} 0,7382; MR_D 32,79, вычислено для C_7H_{14} 32,33, инкремент MR_D 0,46.

25 мл смеси всех трех фракций разгонялись на колонке с медной насадкой эффективностью в 40 теоретических тарелок. Получено 22 мл изопропилциклобутана. Т. кип. 92,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4082; d_4^{20} 0,7380; MR_D 32,81, вычислено для C_7H_{14} 32,33, инкремент MR_D 0,48.

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

Поступило
8 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Кижнер, ЖРХО, **37**, 509 (1905); **40**, 676 (1908); **40**, 994 (1908); **42**, 1211 (1910). [2] Н. М. Кижнер, ЖРХО, **37**, 517 (1905); **43**, 1149 (1911). [3] Н. М. Кижнер, ЖРХО, **42**, 1227 (1910). [4] G. Ghavanne, G. Chiurdoglu, Bull. Soc., Chim. Belg., **51**, 11 (1942). [5] Т. А. Фаворская, И. П. Яковлев, ЖОХ, **22**, 113 (1952); **22**, 122 (1952); **22**, 215 (1952); **22**, 1816 (1952). [6] Б. А. Казанский, ЖОХ, **6**, 1598 (1936). [7] H. Pines, W. D. Huntsman, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2315 (1953). [8] J. M. Derfer, K. W. Greenlee, C. E. Boord. ibid., **71**, 175 (1949). [9] R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, ibid., **71**, 172 (1949). [10] V. A. Slabey, P. H. Wise, ibid., **74**, 1473 (1952).