Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ХИМИЯ

Р. Я. ЛЕВИНА, Н. Н. МЕЗЕНЦОВА и Е. Г. ТРЕЩОВА

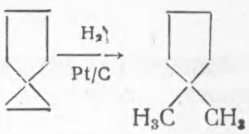
СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ. СИНТЕЗ ГЕМ-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА ИЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 16 IV 1955)

В нашем предыдущем сообщении (1) был описан синтез бициклического углеводорода спиранового типа — спиро-(2,4)-гептадиена-1,3, из которого каталитическим гидрированием на холоду был получен спиро-(2,4)-гептан:



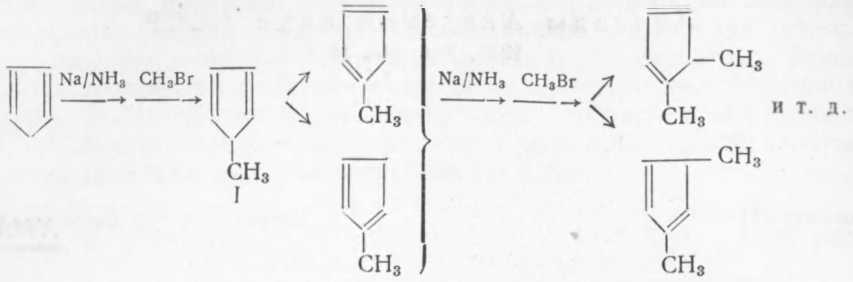
Спирогептан, синтезированный этой относительно простой реакцией (выход 15%, считая на циклопентадиен), был использован в настоящей работе для получения труднодоступного гем-диметилциклопентана. С этой целью спирогептан гидрировался над платинированным углем при 110°; оказалось, что разрыв трехчленного цикла происходит между наиболее гидрогенизованными атомами углерода (что согласуется с литературными данными по гидрогенолизу спирооктана, 1,1-диэтилциклопропана (2) и этилциклопропана (3)); катализат представлял собой гем-диметилциклопентан (без примеси этилциклопентана):



Выход гем-диметилциклопентана составлял ~70%, считая на спирогептан, и ~11% — на исходный циклопентадиен.

Гем-диметилциклопентан мог быть синтезирован и более простым путем: непосредственным алкилированием бромистым метилом натрийциклопентадиена в жидком аммиаке с последующим каталитическим гидрированием на холоду продукта этой реакции — гем-диметилциклопентадиена.

Однако оказалось, что вместо ожидаемого гем-диметилциклопентадиена образуются изомерные ему 1,2- и 1,3-диметилциклопентадиены, наряду с метил- и триметилциклопентадиенами. Образование этих углеводородов, повидимому, обусловлено тем, что в процессе алкилирования натрийциклопентадиена бромистым метилом происходит перемещение двойных связей в кольце промежуточно образующегося метилциклопентадиена (I) и дальнейшее алкилирование по новой метиленовой группе:



Таким образом, реакция алкилирования натрийциклопентадиена в жидком аммиаке бромистым метилом не может служить методом синтеза гем-диметилциклопентадиена, а значит и гем-диметилциклопентана; в то же время алкилирование натрийциклопентадиена в тех же условиях бромистым этиленом с последующими стадиями гидрирования двойных связей и гидрогенолиза трехчленного цикла может быть рекомендовано в качестве метода синтеза гем-диметилциклопентана.

Экспериментальная часть

1. Гидрирование спиро-(2,4)-гептана. Спиро-(2,4)-гептан (10 мл) (т. кип. 98,3°/753 мм; n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8110 ([1])) гидрировался над платинированным углем (15% Pt) при 110°. Скорость проведения углеводорода 0,06 мл/мин. Катализат (8,8 мл) после перегонки на колонке (7,3 мл) обладал следующими константами: т. кип. 86,8—87°/748 мм; n_D^{20} 1,4140; d_4^{20} 0,7557; MR_D 32,48; C_7H_{14}. Вычислено 32,32. Литературные данные для 1,1-диметилциклопентана ([4]): т. кип. 87—87, 2°/751 мм; n_D^{20} 1,4133; d_4^{20} 0,7548. Строение полученного углеводорода было подтверждено исследованием спектра комбинационного рассеяния:

Получен в настоящей работе	Литературные данные ([4])
242 (0,5); 295 (0); **355** (2,5); 402 (0,5; ф); **564** (6); **721** (2; в); 804 (3); **893** (8; в); 953 (1); **1030** (3); **1061** (1); 1093 (2); 1140 (1); 1165 (1, фон); 1170—1183 (3; в); **1227** (2,5); 1296 (1,5); 1382 (1); 1445—1463 (10; в)	**350** (11); 397 (1; дв); 408 (0); **562** (20); **722** (8; дв); 807 (4; в); 831 (2; в); **889** (27); 912 (1); 939 (5,2); 954 (5,2); 981 (5,2); **1029** (12,5); **1061** (6,2); 1095 (0); 1139 (2); 1152 (2; ф); 1183 (2); **1230** (13); 1249 (6; в); 1289 (1; в); 1308 (3); 1329 (1; в); 1445—1463 (38 и 27)

Из приведенных данных видно, что спектр катализата, полученного гидрированием спиро-(2,4)-гептана, содержал все интенсивные линии 1,1-диметилциклопентана.

2. Алкилирование натрийциклопентадиена бромистым метилом*. К раствору натрия (28 г) в жидком аммиаке (500 мл) при —70° постепенно прибавлялся при энергичном перемешивании свежеперегнанный циклопентадиен (40 г; 0,6 моля) и вслед за ним бромистый метил (120 г; 1,26 моля), охлажденный до —30°. Перемешивание продолжалось еще 1 час при —70°; затем приливался абс. эфир (200 мл) и производилось разложение реакционной смеси водой (~75 мл). От эфирного слоя (соединенного с эфирными вытяжками из водного слоя), отмытого водой и высушенного хлористым кальцием, отгонялся в токе азота эфир вместе с циклопентеном**. Остаток перегонялся в вакууме

* В выполнении этого раздела работы принимал участие О. В. Лебедев.

** Циклопентен — продукт восстановления циклопентадиена натрием в жидком аммиаке — был идентифицирован по его дибромиду: т. кип. 76, 5°/15 мм; n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,8720. Выход циклопентена составлял 8—10% от теоретического.

в токе азота. Из пяти опытов, проведенных в одинаковых условиях, было получено 63 г углеводородной фракции с т. кип. 30—85° при 90 мм (в колбе остался смолистый остаток).

Углеводородная фракция с т. кип. 30—85° при 90 мм (63 г) гидрировалась на холоду, в присутствии скелетного никеля, в абс. спирте (до почти полного прекращения поглощения водорода). От спиртового раствора отгонялась смесь углеводородов со спиртом, из которой прибавлением воды выделялся углеводородный слой; он промывался водой от спирта, 80% серной кислотой от примеси непредельных углеводородов, снова водой и содой до нейтральной реакции; высушивался и перегонялся над натрием. При перегонке было выделено 52 г ширококипящей фракции (т. кип. 60—126°). Результаты дальнейшей перегонки этой фракции на колонке приведены в табл. 1.

Судя по константам, первая фракция представляла собой чистый метилциклопентан: т. кип. 70,5—71°/732 мм; n_D^{20} 1,4100; d_4^{20} 0,7480. Литературные данные [5]: т. кип. 71,3—71,7°/758 мм, n_D^{20} 1,4102; d_4^{20} 0,7481. Спектр комбинационного рассеяния первой фракции содержал все характерные линии спектра метилциклопентана (310; 434; 838; 891; 994; 1087 см$^{-1}$).

Таблица 1

№№ фракций	Т. кип. при 732 мм в °С	n_D^{20}	Колич. в г
I	70,5—71	1,4100	9,5
II	71—87	1,4105	3
III	87—92	1,4120	8,8
IV	92—100	1,4230	6,3
V	100—110	1,4240	8,8
VI	110—120	1,4225	9,2
Остаток	—	—	4,0

Исследование ширококипящих фракций III — VI, отвечающих по температурам кипения ди- и триметилциклопентанам, производилось методом комбинационного рассеяния света. Было установлено, что фракция III содержит транс-1,2-диметилциклопентан (линии в спектре 266, 497, 769; 896 см$^{-1}$) и транс-1,3-диметилциклопентан (513; 827; 982 см$^{-1}$); фракция IV — цис-1,2-диметилциклопентан (333; 496; 769; 888; 942 см$^{-1}$); фракция V — 1,1,2-триметилциклопентан (357; 692; 889; 1286 см$^{-1}$); фракция VI — 1,2,3-триметилциклопентан (492; 513; 767 см$^{-1}$).

Таким образом, гидрированный продукт алкилирования натрийциклопентадиена бромистым метилом представлял собой смесь моно-, ди- и триметилциклопентанов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцова, О. В. Лебедев, ЖОХ, 25, 1097 (1955). [2] R. W. Schortridge, R. A. Graig, K. W. Greenlee, J. Am. Soc., 70, 946 (1948). [3] М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН, 97, № 4, 684 (1954). [4] П. А. Бажулин, С. А. Ухолин и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 480 (1949). [5] Б. А. Казанский, З. А. Румянцева, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 183 (1947).