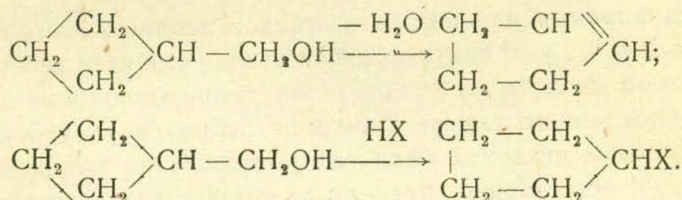


ХИМИЯ

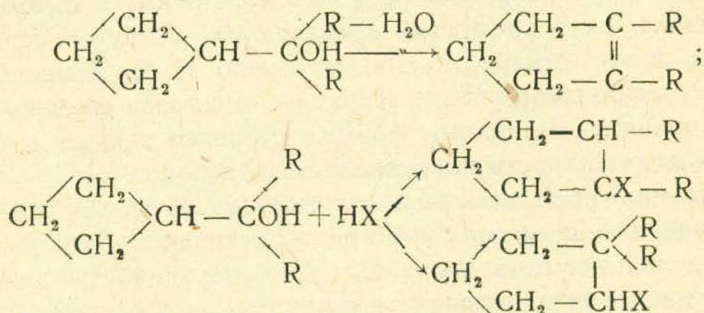
Г. Т. Татевосян и А. Г. Терзян

Дегидратация метилциклобутилкарбинола

В 1910 г. Н. Я. Демьянов¹ показал, что при действии кислых водоотнимающих средств, а также галоидоводородных кислот и некоторых других реагентов циклобутилкарбинол претерпевает глубокое изменение углеродного скелета, приводящее к образованию производных пентаметилена



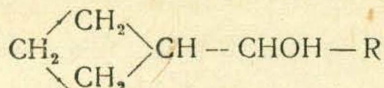
Еще раньше Кижнером² было установлено, что в тех же условиях нацело подвергаются аналогичной перегруппировке и третичные производные циклобутилкарбинола



Исключение из этого правила составил лишь дифенилциклобутилкарбинол³, в котором наличие двух ароматических заместителей при смежном с циклом атоме углерода обуславливает особую устойчивость тетраметиленового кольца.

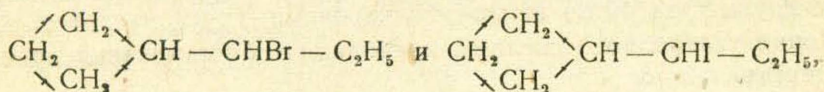
Указанными исследованиями Н. Я. Демьянова и Н. М. Кижнера была установлена (находящаяся в полном согласии с теорией напряжения полиметиленовых соединений) особая неустойчивость четырехчленного цикла и его легкая изомеризация в соответствующие производные циклопентана.

Полная аналогия в поведении циклобутилкарбинола и его третичных производных не оставляла, казалось, сомнения в том, что и во вторичных циклобутилкарбинолах общей формулы



четырёхчленный цикл под влиянием упомянутых выше реагентов должен изомеризоваться в пятичленный. Исследований, посвященных этому вопросу, до настоящего времени нет, однако, имеющиеся в литературе отдельные указания на этот счет, как будто, свидетельствуют о сравнительной прочности четырехчленного кольца в них.

Перкин мл.⁴ описывает бромюр и иодюр, полученные при действии галоидоводородных кислот на этилциклобутилкарбинол, и придает им при этом строение нормальных продуктов реакции



не приводя, впрочем, никаких доказательств в пользу этого допущения.

Зелинский и Гутт⁵ синтезировали этилциклобутан действием иодистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол и непосредственным восстановлением иодюра диэтиловой пылью и уксусной кислотой.

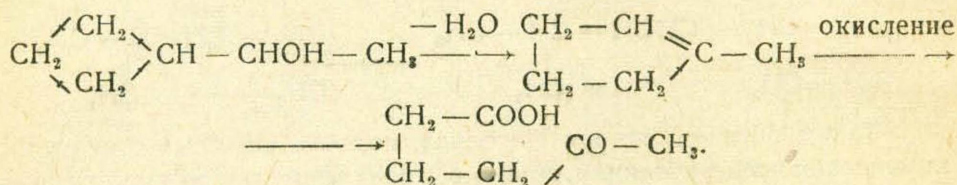
Образование янтарной кислоты при окислении углеводорода азотной кислотой, естественно, привело авторов к заключению о наличии четырехчленного цикла как в углеводороде, так и в промежуточном иодюре.

Такое различие в отношении к галоидоводородным кислотам вторичных циклобутилкарбинолов, с одной стороны, и самого циклобутилкарбинола и его третичных производных — с другой, совершенно неожиданно, и это обстоятельство заставило Н. Я. Демьянова, при обсуждении результатов работы Перкина, высказать сомнение в правильности принятых Перкиным формул строения иодюра и бромюра и выразить желательность повторения этой работы.

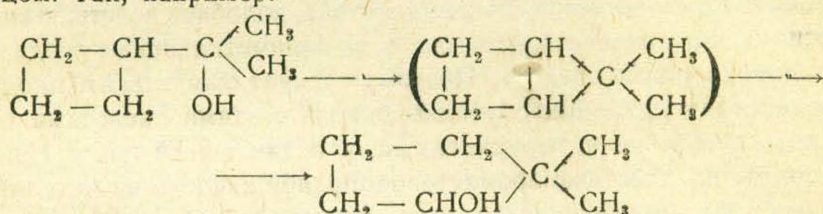
В настоящей статье сообщаются результаты опытов по дегидратации простейшего из спиртов этого ряда — метилциклобутилкарбинола.

Непределенный углеводород C_6H_{10} , образующийся при дегидратации метилциклобутилкарбинола с помощью кристаллической шавелевой кислоты, по своим физическим свойствам (т. кип. $70-71^\circ$ при 676 мм; d_4^{15} 0,7801; n_D^{15} 1,4344) был весьма близок к 1-метилциклопентену-1 (т. кип. $75,5-76^\circ$ при 760 мм; d_4^{20} 0,7979; n_D^{15} 1,4347), что, впрочем, не может быть рассматриваемо в качестве доказательства их идентичности, ввиду несомненной близости свойств 1-метилциклопентена-1 и неизвестных до настоящего времени его изомеров с тетраметиленовым кольцом и двойной связью в боковой цепи. Строение углеводорода было установлено путем окисления его

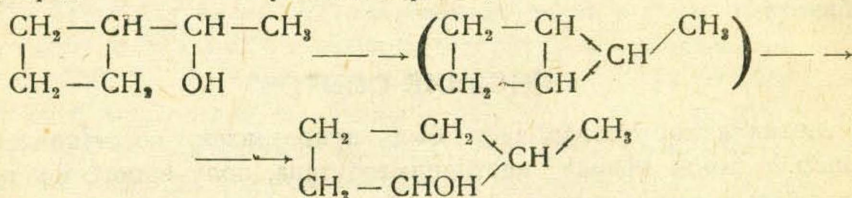
марганцевокислым калием; образованием при этом в качестве единственного продукта окисления γ -ацетилмасляной кислоты, идентифицированной в виде моногидрата ее семикарбазона, установлена идентичность этого углеводорода с 1-метилциклопентеном-1, а также и факт изомеризации тетраметиленового цикла в пентаметиленовый



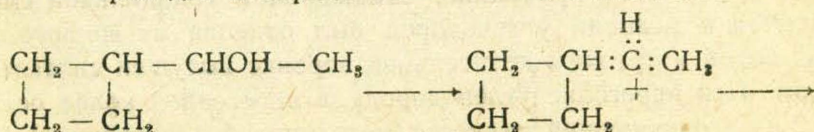
Относительно механизма такого рода перегруппировок было сделано большое число предположений. Большинство из них сводится к тому, что дегидратации спирта предшествует изомеризация его с перескоком гидроксильной группы в цикл. При этом предполагается промежуточное образование бициклических систем с трехчленным кольцом. Так, например:

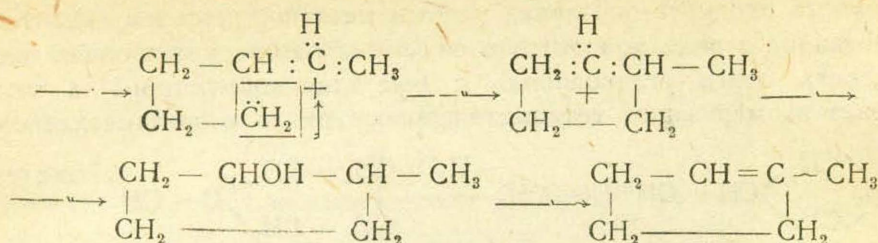


Изомеризация метилциклобутилкарбинола соответственно должна быть представлена следующим образом;



Согласно электронной теории изомерных превращений Ингольда⁶, в данном случае имеет место пинаколиновое смещение электронов в аниотропной системе. После анионизации гидроксила (сложно-эфирной группы) в остающемся электромерном катионе происходит пинаколиновое смещение электронов, сопровождающееся перераспределением углеродных связей и переходом центра положительного заряда катиона к одному из углеродных атомов кольца. При обратном присоединении гидроксила (сложно-эфирной группы) образуется спирт, изомерный первоначальному—2-метилциклопентанол-1, дегидратация которого и приводит к образованию метилциклопентена:





Таким образом, теория Ингольда, подобно обычным структурно-химическим представлениям, принимает предварительную изомеризацию дегидратируемого спирта. Преимуществом этой теории является, однако, то обстоятельство, что она устраняет необходимость произвольного допущения промежуточного образования бициклической системы с трехчленным кольцом, допущения, которое в некоторых аналогичных случаях было экспериментально опровергнуто (например, промежуточное образование трициклена при перегруппировке Вагнера-Меервейна).

Известно, что изомеризирующее действие, подобное действию кислых водоотнимающих веществ, оказывают на полиметиленовые соединения и галоидоводородные кислоты. Поэтому следует ожидать, что продукты взаимодействия метилциклобутилкарбинола с этими кислотами будут содержать в себе не четырехчленный, а пятичленный цикл. Начатые нами опыты по действию бромистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол должны были быть прерваны на неопределенное время, ввиду чего мы и вынуждены были опубликовать полученные до настоящего времени данные по дегидратации метилциклобутилкарбинола.

ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ

Метилциклобутилкарбинол был приготовлен восстановлением натрия в сыром эфире^{4, 5} ацетилциклобутана, полученного пропусканьем смеси паров уксусной и циклобутанкарбоновой кислот над катализатором—MnO при 410—420°.⁷ Исходный метилциклобутилкарбинол имел следующие свойства:

т. кип. 138—139° при 767 мм; d_4^{20} 0,8974; n_D^{20} 1,4443.

ДЕГИДРАТАЦИЯ МЕТИЛЦИКЛОБУТИЛКАРБИНОЛА

12,7 г метилциклобутилкарбинола нагревалось в колбе с дефлегматором с 39 г кристаллической щавелевой кислоты. Образующийся при этом углеводород отгонялся с парами воды (при 60—65°) и собирался в змеевиковом приемнике, охлаждаемом холодильной смесью. По окончании реакции углеводород был отделен от водного слоя, промыт водой и тут же в делительной воронке высушен сплавленным поташом. При перегонке углеводорода в перегонной колбе осталось около 2 мм вышележающей жидкости (метилциклобутилкарбинол). После

вторичной перегонки углеводорода над металлическим натрием получено 4,5 г (43,3% теории) вещества со следующими свойствами:

т. кип. 70—71° при 676 мм; d_4^{15} 0,7801; n_D^{15} 1,4344.

MR найдено 27,39;

MR_D для C₆H₁₀ = вычислено 27,24.

0,2363 г вещ. 0,7504 г CO₂; 0,2700 г H₂O; 86,4% C 12,66% H

0,2362 „ „ 0,7462 „ CO₂; 0,2690 „ H₂O; 86,16% C 12,65% H

для C₆H₁₀ вычислено %C 87,72; %H 12,28.

Углеводород моментально обесцвечивает бромную воду и щелочной раствор перманганата калия.

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДА C₆H₁₀

Окислению подвергалось 3,5 г вещества. К охлаждаемой льдом смеси углеводорода с небольшим количеством воды, постепенно и при постоянном взбалтывании, был прилит раствор 10 г марганцевокислого калия в 200 мм воды. После прибавления всего раствора смесь была оставлена до полного ее обесцвечивания (около 2 часов). Отфильтрованный от перекиси марганца раствор имел нейтральную реакцию. От раствора была отогнана большая часть (около $\frac{3}{4}$ объема) воды. При вторичной перегонке отгона первая порция его была смешана с раствором смеси солянокислого семикарбазида с уксуснокислым калием. Никакого осадка при этом не образовалось. Остаток от первой отгонки был выпарен на водяной бане до очень малого объема, подкислен соляной кислотой и трижды экстрагирован эфиром. После просушки эфирной вытяжки сернокислым натрием и отгонки эфира, оставшееся масло, при смешении с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого калия, образовало осадок семикарбазона. После двукратной перекристаллизации из воды семикарбазон, при медленном нагревании, плавился при 167°.

АНАЛИЗ СЕМИКАРБАЗОНА

0,1800 г вещ.: 34,6 мл N₂; P = 676 мм; t° = 12°C; p = 10,5 мм 20,16% N

0,1585 „ 30,4 „ „ P = 676 мм t° = 13,5°C p = 11,6 мм 20,04% N

для C₇H₁₃O₃N₃ · H₂O вычислено %N 20,47.

ВЫВОДЫ

Подвергнут дегидратации метилциклобутилкарбинол. Установлены строение полученного при этом неопределенного углеводорода C₆H₁₀, его идентичность с 1-метилциклопентеном-1, а также факт изомеризации тетраметиленового цикла в пентаметиленовый.

Академия Наук Арм. ССР

Химический Институт.

ԼԻՏԵՐԱՏՈՐԱ

1. Демьянов Н. Я. Ис. Р. Х. О., 42, 837 (1910 г.)
2. Кижнер Н. М. Ис. Р. Х. О., 40, 994 (1908 г.), 42, 1211 (1910 г.), 42, 1227 (1910 г.).
- 3) Кижнер Н. М., Ис. Р. Х. О., 43, 1149 (1911 г.).
- 4) Perkin and Singlair. Chem. Soc. London, 61, 36 (1892 г.).
- 5) Зеленский и Гутт. Ber., 41, 2431.
- 6) Ingold and Shoppee: Chem. Soc. London 1928 г. 365.
- 7) Казанский Б. А., Ис. О. Х., 6, 1598 (1936 г.).

Գ. Տ. Թադևոսյան և Ա. Գ. Կերյան

ՄԵԹԻԼՅԵԼՈՒՐՈՒԹԵԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԴԵԶԻԴՐԱՏԱՅԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Դեհիդրատացիայի է ենթարկված մեթիլցիկլոբուտիլկարբինոլը:
 Հաստատված են ստացված չհագեցած C_6H_{10} ածխաջրածնի ստրուկ-
 տուրան, նրա իզոմերիզացիաները 1-մեթիլցիկլոպենտեն-1-ի հետ, ինչպես
 նաև տետրամեթիլենային ցիկլի՝ պենթամեթիլենային իզոմերիզացիայի
 փաստը: