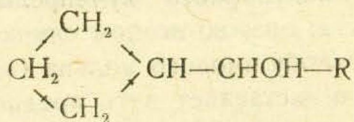


ХИМИЯ

Г. Т. Татевосян и М. И. Медикян

**Действие бромистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол**

Действие галоидоводородных кислот и кислых водоотнимающих веществ на циклобутилкарбинол и его третичные производные сопровождается, как это показано в классических исследованиях Демьянова<sup>1</sup> и Кижнера<sup>2</sup>, глубокой изомеризацией углеродного скелета, приводящей к образованию соответствующих производных циклопентана. Отношение к подобного рода реагентам вторичных циклобутилкарбинолов общей формулы



систематическим исследованиям до настоящего времени не подвергалось. Естественно было бы ожидать, что и вторичные циклобутилкарбинолы при взаимодействии с этими реагентами будут претерпевать аналогичную изомеризацию. Однако, касающиеся данного вопроса единичные литературные указания противоречат этому предположению.

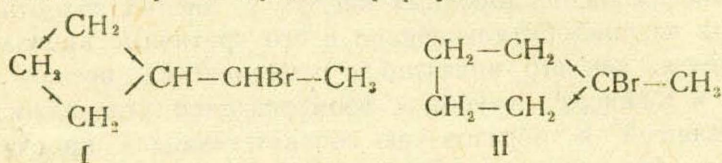
Так, Перкин мл.<sup>3</sup> приписал строение нормальных продуктов реакции бромиду и иодиду, образующимся при действии бромистоводородной и иодистоводородной кислот на этилциклобутилкарбинол, не приведя, впрочем, никаких доказательств в пользу этого допущения. Н. Д. Зелинский и Гутт<sup>4</sup> описывают этилциклобутан, приготовленный действием иодистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол и дальнейшим восстановлением иодида цинковой пылью и уксусной кислотой. При окислении углеводорода азотной кислотой авторами получена янтарная кислота, и это обстоятельство заставило их признать наличие в нем четырехчленного кольца.

Других указаний о действии галоидоводородных кислот на вторичные циклобутилкарбинолы в литературе не имеется.

Ранее сообщалось,<sup>5</sup> что при дегидратации простейшего спирта этого ряда—метилциклобутилкарбинола с помощью щавелевой кислоты углеродный скелет последнего претерпевает изомеризацию,

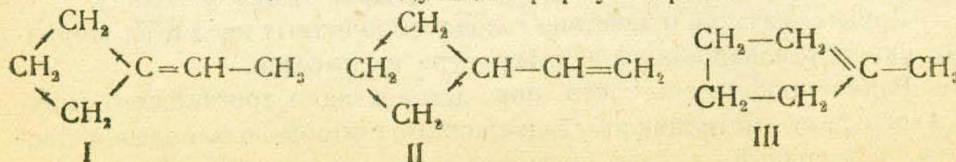
аналогичную изомеризации циклобутилкарбинола и его третичных производных; единственным продуктом дегидратации оказался углеводород с пятичленным циклом—1-метилциклопентен-1. Полная аналогия в отношении указанных спиртов к кислым водоотнимающим средствам давала основание ожидать, что и взаимодействие галогеноводородных кислот со вторичными циклобутилкарбинолами и, в частности, с метилциклобутилкарбинолом будет сопровождаться, в противоположность приведенным выше наблюдениям, изомеризацией четырехчленного кольца в пятичленное. Исследованию продукта взаимодействия метилциклобутилкарбинола с бромистоводородной кислотой и посвящена настоящая статья.

Строение бромида, полученного взаимодействием бромистоводородной кислоты с метилциклобутилкарбинолом может быть выражено одной из двух следующих формул:



Разница между найденной и вычисленной из атомных коэффициентов величинами молекулярного лучепреломления (0,27) лежит в пределах ошибки опыта; она, во всяком случае, значительно меньше инкремента для циклобутанового кольца (в среднем 0,45). Уже одно это обстоятельство заставляет дать предпочтение формуле (II). Вначале предполагалось установить строение бромида путем обратного перевода его в спирт; при этом ожидалось образование исходного метилциклобутилкарбинола (I) или, соответственно, описанного Зелинским и Наметкиным<sup>6</sup> 1-метилциклопентанола-1 (II). Однако, все попытки прямого или косвенного (через ацетат) получения спирта не дали ожидаемых результатов; при нагревании бромида с окисью свинца в запаянной трубке, при действии на него водными растворами соды и углекислого бария и, наконец, при взаимодействии с безводным уксуснокислым натрием—во всех случаях имело место образование неопределенного углеводорода и выделения спирта не удавалось. Необходимо отметить, что обнаруженная в этих опытах способность к легкому отщеплению бромистого водорода свидетельствует о третичном характере бромида и, тем самым, подтверждает справедливость формулы (II).

Неопределенному углеводороду  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , образуемому с хорошим выходом при отщеплении бромистого водорода хинолином, будет соответствовать одна из следующих формул строения:

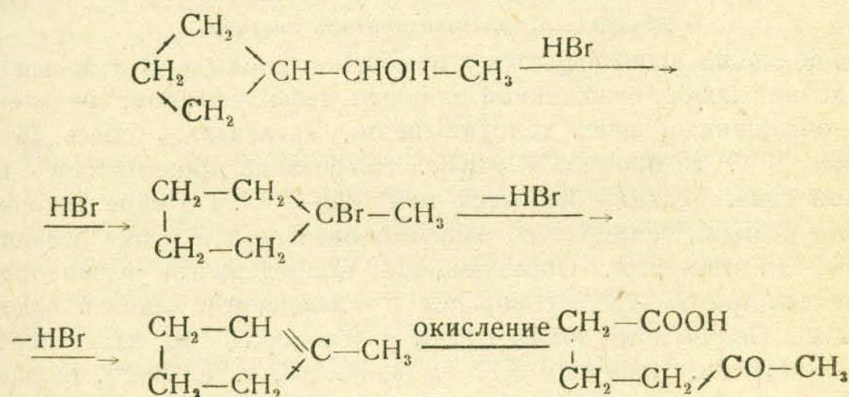


Кроме того, ненасыщенный углеводород мог представлять собой и смесь этих изомеров.

Физические свойства полученного нами углеводорода (т. кип.  $69-71^{\circ}/_{680\text{ мм}}$   $d_4^{13}$  0,7812,  $n_D^{13}$  1,4321) хорошо совпадали со свойствами 1-метилциклопентена-1 (т. кип.  $75,5-76^{\circ}/_{760\text{ мм}}$   $d$  0,7979  $n_D^{15}$  1,4347).<sup>7</sup> Следует, впрочем, принять во внимание, что неизвестные до настоящего времени изомеры (I) и (II) по своим физическим свойствам также должны быть весьма близки к 1-метилциклопентену-1. Хорошее совпадение найденной (27, 26) и вычисленной (27, 24) величин молекулярной рефракции и отсутствие какого-либо инкремента и тут дает основание считать наиболее вероятной формулу (III), не содержащую циклобутанового кольца.

Строение углеводорода, как 1-метилциклопентена-1 было окончательно доказано его окислением перманганатом калия; единственным продуктом окисления оказалась идентифицированная в виде семикарбазона  $\gamma$ -ацетилмасляная кислота. Циклобутанона (или янтарной кислоты) и, соответственно, циклобутанкарбоновой кислоты, образования которых следовало ожидать при наличии этилиден- и винилциклобутанов, в продукте окисления не обнаружено.

Взаимодействие бромистоводородной кислоты с метилциклобутилкарбинолом и дальнейшие превращения бромида можно, таким образом, выразить следующей схемой:



### Описание опытов

Метилциклобутилкарбинол был приготовлен восстановлением ацетилциклобутана. Для получения последнего смесь паров циклобутанкарбоновой и уксусной кислот пропускалась над катализатором  $\text{MnO}$  при  $410-420^{\circ}$ .<sup>8</sup> Ацетилциклобутан восстанавливался натрием в сыром эфире.<sup>9</sup>

Исходный препарат метилциклобутилкарбинола обладал следующими свойствами:

т. кип.  $138-139^{\circ}/_{767\text{ мм}}$ ,  $d_4^{20}$  0,8974,  $n_D^{20}$  1,4443,  $\text{MR}_D$  найдено 29,61  
 для  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  вычислено  $\text{MR}_D$  29,19  
 инкремент 0,42

## Получение бромида

К 7 г метилциклобутилкарбинола, находящимся в колбочке с обратным холодильником, при помешивании и охлаждении водой прилито через холодильник 30 мл. насыщенной при 0° бромистоводородной кислоты ( $d=1,8$ ). Смесь оставлена на день, после чего слабо прокипячена в течение 25—30 минут. После охлаждения содержимое колбы влито в равный объем холодной воды и продукт реакции дважды извлечен эфиром. Эфирный раствор промыт водой, разбавленным раствором соды, еще два раза водой, после чего высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира осталось 8,12 г сырого бромида. После двух перегонки в вакууме получено 7,02 г (61,5% теории) бромида со следующими свойствами:

т. кип.  $74-76^{\circ}_{82\text{мм}}$   $d_4^{13}$  1,3004;  $n_D^{13}$  1,4823  $MR_D$  найдено 35,74

для  $C_6H_{11}Br$  вычислено  $MR_D$  35,47

Бромид обладает довольно приятным запахом алкилбромида. На свету он нестойк; бесцветный после перегонки, он, вследствие разложения, вскоре приобретает сине-фиолетовую окраску. Содержание брома в нем, в сравнении с вычисленным, несколько повышенное (около 1%). Определение брома по Степанову:

0,1947 г вещ. 0,2294 г  $AgBr$  50,13% Br

0,2410 " " 0,2830 " 49,93% "

для  $C_6H_{11}Br$  вычислен процент Br 49,02

## Отщепление бромистоводородной кислоты

Отщепление производилось с помощью хиолина. В небольшой круглодонной колбе, снабженной длинным дефлегматором, соединенным с обращенным вниз холодильником, нагревалась смесь 26 г хиолина и 17 г бромида  $C_6H_{11}Br$ . Нагревание производилось на масляной бане. Реакция началась при 120—130°. По мере отгонки продукта реакции температура бани повышалась и к концу реакции доведена до 190—200°. Образующийся непредельный углеводород перегонялся при 65—73° и собирался в охлаждаемом ледяной водой приемнике. Полученный таким путем углеводород был затем перегнан над натрием. Получено 6,77 г вещества, т. е. 79,2% теории. После вторичной перегонки над натрием получен углеводород со следующими свойствами:

т. кип.  $69-71^{\circ}_{680\text{мм}}$   $d_4^{13}$  0,7812;  $n_D^{13}$  1,4321  $MR_D$  найдено 27,26

для  $C_6H_{10}$  вычислено  $MR_D$  27,24

Раствор перманганата калия углеводородом раскисляется моментально.

## Окисление непредельного углеводорода

К смеси 4,38 г углеводорода с небольшим количеством воды при постоянном перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлен раствор 14 г перманганата калия в 350 мл. воды. После прибавления всего раствора смесь была оставлена при ком-

натной температуре на несколько часов и затем избыток перманганата раскислен прибавлением нескольких капель метилового спирта. Отфильтрованный от перекиси марганца раствор имел слабо-щелочную реакцию.

От фильтрата было отогнано около  $\frac{2}{3}$  его объема. Затем от первого отгона было вторично отогнано небольшое количество жидкости. При смешении этой части с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого калия никакого осадка не образовалось.

Остаток от первой перегонки выпарен на водяной бане досуха. К сиропообразному остатку прилит избыток соляной кислоты и продукт окисления 5—6 раз экстрагирован небольшими порциями эфира. После отгонки эфира осталось около 5,5 г высококипящего масла, перегнавшегося с небольшим разложением в широком температурном интервале  $240-267^{\circ}_{680\text{mm}}$ . Отогнанная жидкость обладала запахом, напоминающим запах масляной кислоты. Смесь части отгона с несколькими каплями воды после непродолжительного стояния на холоду полностью закристаллизовалась. Отжатые и высушенные на фильтровальной бумаге кристаллы плавилась при  $34-36^{\circ}$  (моногидрат  $\gamma$ -ацетилмасляной кислоты).

Другая порция вещества была смешана с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого калия. При этом быстро образовался осадок семикарбазона. Перекристаллизованный из воды семикарбазон при медленном нагревании плавился при  $167-169^{\circ}$ . Смешанная проба с заведомым моногидратом семикарбазона  $\gamma$ -ацетилмасляной кислоты, плавившимся при  $168-169^{\circ}$ , имела т. пл.  $167-169^{\circ}$ .

### Выводы

Показано, что единственным продуктом взаимодействия метилциклобутилкарбинола с бромистоводородной кислотой является 1-метил-1-бромциклопентан. Таким образом, вопреки некоторым литературным указаниям циклобутановое кольцо в метилциклобутилкарбиноле, подобно таковому в циклобутилкарбиноле и его третичных производных, под влиянием кислых водоотнимающих веществ и галогеноводородных кислот нацело перегруппировывается в циклопентановое кольцо.

Химический Институт АН Арм. ССР  
Лаборатория акад. В. И. Исагулянц

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Демьянов. Ж. Р. Х. О **42** 837 1910 г.
2. Н. М. Кижнер. Ж. Р. Х. О **37** 509 1905 г., **40** 676, 994 1908 г., **41** 135 1909 г.
3. Perkin (jun.) and Singlair. Journ. Chem. Soc. **41** 57 1892 г.
4. Н. Д. Зелинский и Гутт. Бер. **41** 2431
5. Г. Т. Татевосян и А. Терзян. Известия АН Арм. ССР № 1—2, 1944 г.
6. Н. Д. Зелинский и С. С. Наметкин. Бер. **35** 2683 1902 г.
7. Н. Д. Зелинский и А. Ф. Александров. ЖРХО **45** 378 1913 г.
8. Б. А. Казанский. ЖОХ **6** 1598 1936 г., Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский Ж. Р. Х. О. **59** 659 1927 г.

## Գ. Ց. Թաղեկոյան եւ Մ. Հ. Մելիքյան

## ԲՐՈՄԱԾՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԱԶԴԵՑՈՒՅՑՈՒՆԸ ՄԵԹԻԼՑԻԿԼՈՒՐՈՒՏԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ՎՐԱ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Համաձայն մի քանի գրական տվյալների հալոգենջրածնական թթուների փոխազդեցությունը երկրորդային ցիկլոբուտիլկարբինոլների հետ ընթանում է առանց վերջինների ածխածնային կմախքի իզոմերիզացիայի: Սակայն, հայտնի է, որ ցիկլոբուտիլկարբինոլը և նրա երրորդային ածանցյալները ջուր խող թթու միջոցների և հալոգենջրածնական թթուների ազդեցության տակ վերախմբավորվում են ցիկլոպենտանի համապատասխան ածանցյալների:

Համաձայն նախորդ աշխատանքի, մեթիլցիկլոբուտիլկարբինոլը օքսալաթթվի միջոցով դեհիդրատացվում է, տալով 1-մեթիլցիկլոպենտեն-1, ներկա աշխատանքով ցույց է տրված, որ 1-բրոմ-1-մեթիլցիկլոպենտանը հանդիսանում է մեթիլցիկլոբուտիլկարբինոլի և բրոմջրածնական թթվի փոխազդեցության միակ պրոդուկտը:

Այսպիսով, հակառակ վերևում հիշված գրական տվյալների, մեթիլցիկլոբուտիլկարբինոլում, ինչպես նաև ցիկլոբուտիլկարբինոլում ու նրա երրորդային ածանցյալներում ցիկլոբուտանի օղակը ջուր խող թթու միջոցների և հալոգենջրածնական թթուների ազդեցության տակ լիովին վերախմբավորվում է ցիկլոպենտանային օղակի:

G. T. Tatevossian and M. I. Melikian

The action of hydrobromic acid on methylcyclobutylcarbinol

## Summary

According to some literature indications the interaction between secondary cyclobutylcarbinols and halogenhydracids proceeds normally without isomerisation of the carbon skeleton. But cyclobutylcarbinol and its tertiary derivatives as has been shown by the investigations of Demianov and Kishner by the action of acid dehydrating substances and halogenhydracids isomerizes itself forming corresponding derivatives of cyclopentane.

It was previously stated that at the dehydration of methylcyclobutylcarbinol by means of crystalline oxalic acid 1-methylcyclopentene-1 is formed. The present paper shows that the only interaction product between methylcyclobutylcarbinol and hydrobromic acid is 1-bromo-1-methylcyclopentane.

Thus contrary to the above mentioned literature indications the cyclobutane ring in methylcyclobutylcarbinol like that in cyclobutylcarbinol and its tertiary derivatives under the action of acid dehydrating substances and halogenhydracids entirely regroups into a cyclopentane ring.