

УДК 547.514.71 : 66.093.67

И. ВИНК

# О СИНТЕЗЕ 1-АЛКИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ

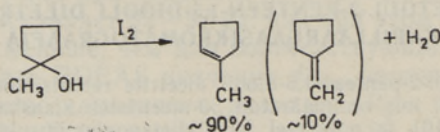
I. VINK. 1-ALKÜÜLSÜKLOPENTEENIDE SÜNTEES

I. VINK. SYNTHESIS OF 1-ALKYLCYCLOPENTENES

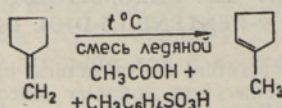
(Представил О. Эйзен)

Алкилциклоалкены представляют большой интерес благодаря высокой реакционной способности, обусловленной наличием двойной связи в цикле, а также вследствие выявленных аспектов их возможного практического использования. Изучены эти соединения крайне недостаточно, в основном из-за трудностей, возникающих при очистке.

Одним из путей получения 1-алкилциклопентенов является дегидратация третичных циклических спиртов под действием дегидратирующего агента (ДА), например, иода [1]:



В качестве побочного продукта реакции образуется т.н. экзонизомер — алкилиденциклопентан. Для уменьшения содержания последнего применяется кипячение со смесью ледяной уксусной кислоты с *n*-толуол-сульфокислотой, при котором равновесие смещается в сторону большего образования целевого продукта [1-3]:



Малый выход целевого продукта и образование заметного количества (>10%) трудноотделимого экзонизомера побудили внести в процесс синтеза некоторые изменения. Основное из них заключается в использовании в качестве ДА смеси названных выше кислот, каждая из которых обладает дегидратирующим действием [4-7], что позволяет исключить из процесса синтеза дегидратацию под действием иода.

На примере результатов синтеза 1-бутил- и 1-гексилциклопентенов (таблица) видно, что такой способ обеспечивает высокий выход и более высокую степень чистоты целевых продуктов. Время синтеза при этом значительно сокращается.



# Результаты синтеза 1-алкилциклопентенов

Дегидратирующий агент	1-Бутилциклопентен		1-Гексилциклопентен	
	выход, %	содержание основного вещества, % *	выход, %	содержание основного вещества, % *
Иод	26,5	94,5	24	94
Смесь ледяной $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	63,5	96,5	66	95,5

\* После предварительного удаления основной массы примесей путем ректификации.

## Экспериментальная часть

**Получение реактива Гриньяра.** Для синтеза с участием 2,5 моля алкилбромидов (бромистого бутила или гексила) необходим 1 л абсолютного эфира (высушенного над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Реактив Гриньяра синтезировали в трехлитровой колбе, в среде аргона (Ar), аналогично способу получения третичных спиртов [8]. Желательно, чтобы абсолютный эфир покрывал магниевые стружки. Интенсивность протекания реакции регулировали температурой водяной бани, поднимая ее к концу синтеза до 40°C. Затем смесь перемешивали не менее 1 ч.

Две последующие стадии синтеза проводили по методике [1] с некоторыми изменениями.

**Получение бромистого 1-алкилциклопентоксимагния.** К предварительно охлажденному до 0—3°C эфирному раствору реактива Гриньяра (Ar) добавляли по каплям, в течение не менее 2,5 ч, 158 г (75% от теоретически необходимого по уравнению реакции) свежеперегнанного циклопентанона в смеси с абсолютным эфиром (1:1 по объему). Повышение температуры смеси при этом выше 5°C нежелательно из-за возможности протекания побочной реакции восстановления кетона до алкоголя [9]. После добавления всего количества циклопентанона смесь перемешивали не менее 3 ч, постепенно поднимая температуру до комнатной, и оставляли на ночь.

**Получение 1-алкилциклопентанола.** К охлажденной в проточноводяной бане смеси (Ar) добавляли по каплям, перемешивая, 500 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В целях наиболее полного извлечения продукта скоагулировавшиеся соли магния растворяли, для чего к реакционной смеси медленно добавляли при перемешивании 500 мл уксусной кислоты (1:2). Эфирный слой отделяли в делительной воронке и последовательно промывали 500 мл воды, 100 мл 15%-ного раствора гипосульфита, 500 мл 10%-ного раствора соды и завершали промывку 500 мл воды.

Из раствора после промывки отгоняли эфир. Кубовый остаток извлекали и сушили сульфатом натрия.

**Получение 1-алкилциклопентена.** Дегидратацию проводили в двухлитровой двухгорлой колбе, соединенной с обратным холодильником. К последнему, в свою очередь, через насадку Вюрца подсоединяли нисходящий холодильник с приемником. Насадка Вюрца была снабжена также термометром. В колбу последовательно заливали кубовый остаток после отгонки эфира, 250 мл (из расчета 100 мл на 1 моль алкилбромидов) ледяной уксусной кислоты и добавляли 2,5 г (из расчета 1 г на 1 моль алкилбромидов) *n*-толуолсульфокислоты. Во избежание внезапного вскипания смеси обязательно использовали кипелки. Темпера-



туру масляной бани постепенно повышали до 125—130°C (для 1-бутилциклопентена) или до 135—140°C (для 1-гексилциклопентена). Включением и выключением обратного холодильника регулировали количество отгоняемого легкокипящего компонента, добиваясь спокойного, равномерного кипения смеси. Смесь непрерывно кипятили около 8 ч, охлаждали и вливали в делительную воронку, где был 1 л холодной воды. Затем следовала промывка 10 порциями холодной воды по 500 мл каждая. Продукт сушили сульфатом натрия и направляли на очистку. Предварительной ректификацией добивались удаления основной массы примесей. Дальнейшую очистку конечного продукта проводили путем его ректификации на колонке оригинальной конструкции с подвижным ротором [10] и завершали методом препаративной газовой хроматографии на приборе РГК-9. Чистота полученных образцов была не менее 99 мас. %. Данный метод применим для синтеза и других гомологов ряда 1-алкилциклопентенов.

Автор благодарит Л. С. Кудрявцеву за полезные обсуждения и консультации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bailey, W. J., Hale, W. F. Pyrolysis of esters. XVI. Effect of ring size on formation of alicyclic olefins. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, **81**, N 5, 651—655.
2. Turner, R. B., Garner, R. H. The stability relationship of 1-methylcyclopentene and methylenecyclopentane. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, N 1, 253.
3. Cope, A. C., Ambros, D., Ciganek, E., Howell, C. F., Jacura, Z. Acid-catalyzed equilibrations of endocyclic and exocyclic olefins. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, N 7, 1750—1753.
4. Cope, A. C., Bumgardner, C. L., Schweizer, E. E. Amine oxides. IV. Alicyclic olefins from amine oxides and quaternary ammonium hydroxides. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, N 17, 4729—4733.
5. Traynelis, V. J., Hergenrother, W. L., and in part with Hanson, H. T., Valicenti, J. A. Dehydration of alcohols, diols, and related compounds in dimethyl sulfoxide. — J. Org. Chem., 1964, **29**, N 1, 127.
6. Общий практикум по органической химии. Под ред. Коста А. Н. М., 1965, 213.
7. Карпер П. Курс органической химии. Л., 1960, 61.
8. Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. М., 1963, 114.
9. Signaigo, F. K., Cramer, P. L. The preparation of some mono- and dialcylcyclohexanes. — J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 3326—3332.
10. Михельсон В., Кыбу А., Эйзен О. Исследование работы колонки со щеточным ротором. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, **29**, № 2, 109—112.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
6/III 1987