

УДК 547.514.71 : 66.093.67

И. ВИНК

О СИНТЕЗЕ 1-АЛКИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ

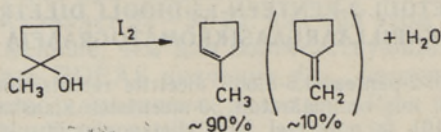
I. VINK. 1-ALKUULTSÜKLOPENTEENIDE SÜNTEES

I. VINK. SYNTHESIS OF 1-ALKYLCYCLOPENTENES

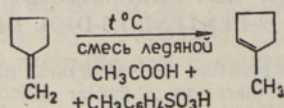
(Представил О. Эйзен)

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. экзонимер — алкилиденциклопентан. Для уменьшения содержания последнего применяется кипячение со смесью ледяной уксусной кислоты с *n*-толуол-сульфонокислотой, при котором равновесие смещается в сторону большего образования целевого продукта [1-3]:



Малый выход целевого продукта и образование заметного количества (>10%) трудноотделимого экзонимера 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 P_2O_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 °С. 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 °С 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 °С 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 NH_4Cl . 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. *Каррер 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