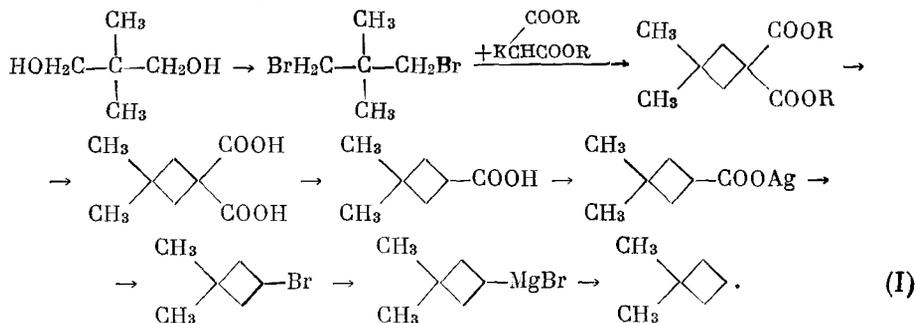


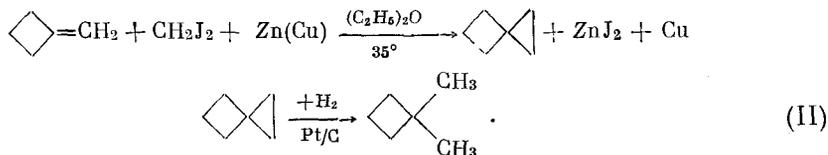
Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. М. ВДОВИН,  
Е. Ш. ФИНКЕЛЬШТЕИН, А. М. ПОПОВ

**СИНТЕЗ 1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОБУТАНА ГИДРОГЕНОЛИЗОМ  
СПИРОГЕКСАНА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ**

1,1-Диметилциклобутан упоминался ранее в работах (1-3), однако описание метода его получения, а также какие-либо характеристики до последнего времени в литературе отсутствовали. Впервые синтез 1,1-диметилциклобутана описан в работе (4). Он проводился по 8-стадийной схеме, включающей получение калиймалонового эфира:



В данной работе сообщается о более простом методе получения этого труднодоступного углеводорода. В качестве исходного соединения был взят спирогексан, полученный присоединением карбена к метилениклобутану по методике (5). Нами осуществлен гидрогенолиз спирогексана на платинированном угле при 100° в проточной системе. При этом установлено, что гидрогенизат на 95% состоял из 1,1-диметилциклобутана.

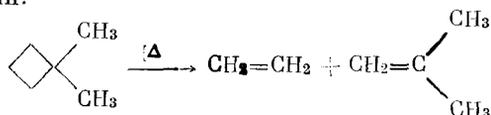


Идентификация полученного таким способом циклобутанового углеводорода была осуществлена с помощью и.-к. спектроскопии и анализа продуктов его пиролиза. И.-к. спектр разогнанного гидрогенизата (т. кип. 52—53°) практически полностью совпадал с и.-к. спектром 1,1-диметилциклобутана, синтезированного по схеме (I). В нем отсутствовали какие-либо полосы поглощения 3-членного кольца и присутствовала полоса на 920 см<sup>-1</sup>, приписываемая колебаниям 4-членного кольца. В и.-к. спектре наблюдается также полоса на 701 см<sup>-1</sup>, характеризующая четвертичный атом углерода, и дублет на 1369—1380 см<sup>-1</sup>, характеризующий гемдиметильную группировку.

Дополнительное доказательство строения было осуществлено с помощью газофазного пиролиза (550°) разогнанного гидрогенизата\*. Если бы последний представлял собой этилциклобутан (разрыв 3-членного кольца

\* Пиролиз проводился совместно с Л. Е. Гусельниковым и Р. Л. Ушаковой.

спирогексана по С—С-связи, прилежащей к центральному углеродному атому) или смесь 1,1-диметилциклобутана и этилциклобутана, то продукты пиролиза содержали бы те или иные количества бутена-1 (3, 6). Однако хроматографический анализ пиролизата свидетельствовал об отсутствии этого олефина и наличии всего двух продуктов — этилена и изобутилена. Ответственным за появление последнего может быть только 1,1-диметилциклобутан:



Наблюдаемый селективно проходящий разрыв связи между наиболее гидрогенизированными атомами углерода в 3-членном кольце спирогексана согласуется с данными по гидрогенолизу на платинированном угле спирогептана (7), спироктана (8) и моноциклических циклопропановых углеводородов (9).

Метиленциклобутан получен по методике (10) и имел следующие константы: т. кип. 41,5;  $n_D^{20}$  1,4212.

Спирогексан получен из метиленциклобутана (54 г) и иодистого метилена (108 г) в присутствии цинк-медной пары в среде диэтилового эфира по методике (5) с выходом 24%. После разгонки на ректификационной колонке (15 т. т.) выделено соединение, хроматограмма которого свидетельствует о 98% чистоте (фаза — эфир масляной кислоты и триэтиленгликоля;  $l = 3$  м, газ-носитель гелий). В и.-к. спектре соединения присутствовали полосы 3-членного кольца на 835, 1005 и 2990  $\text{см}^{-1}$ , полоса на 920  $\text{см}^{-1}$ , связанная с колебаниями 4-членного кольца, и отсутствовали полосы двойной связи.

Гидрогенолиз спирогексана осуществлялся пропусканием последнего со скоростью 0,01 мл/мин через трубчатый реактор с платинированным углем (20% Pt) при температуре 110° в медленном токе водорода (0,1 мл/сек). Катализатор собирали в ловушке, помещенной в сосуд Дьюара с ацетоном и сухим льдом. При загрузке спирогексана 4 г было собрано 3,6 г катализата, содержащего 95% 1,1-диметилциклобутана и 3% исходного спирана (хроматографирование на колонке с фазой — эфир масляной кислоты и триэтиленгликоля;  $l = 3$  м; газ-носитель гелий). Разгонкой катализата на ректификационной колонке (15 т. т.) получен препарат 98% чистоты, т. кип. 52—53°/750 мм,  $n_D^{20}$  1,3936 (лит. данные т. кип. 53,2/741 мм,  $n_D^{20}$  1,3932). Время удерживания полученного гидрогенолизом 1,1-диметилциклобутана в приведенных выше условиях хроматографирования идентично таковому для образца 1,1-диметилциклобутана, полученного по схеме (I).

Пиролиз 1,1-диметилциклобутана проводили при 550°, времени контакта 10 сек., в хроматографической системе, оборудованной пиролизером. Разделение этилена и изобутилена проводили на колонке, наполненной 20% насыщенным раствором  $\text{AgNO}_3$  в этиленгликоле на твердом носителе хроматон ( $l = 1$  м) и на колонке, наполненной 20% полипропиленгликолем на носителе сферохром-1 ( $l = 10$  м).

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
7 II 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. C. Rofoli, M. S. Thesis University Rochester, 1963. <sup>2</sup> J. J. Rooney, J. Catalysis, 2 (1), 53 (1963). <sup>3</sup> A. F. Cocks, H. M. Frey, J. Chem. Soc. A, 1970, 2566. <sup>4</sup> С. В. Зотова, М. С. Яценко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 3, 734. <sup>5</sup> D. E. Applequist, J. A. Landgrebe, J. Am. Chem. Soc., 86, 1543 (1964). <sup>6</sup> R. E. Wellman, W. D. Walters, *ibid.*, 79, 1542 (1959). <sup>7</sup> Р. Я. Левина, Н. М. Мезенцева, Е. Г. Трещова, ДАН, 104, 549 (1955). <sup>8</sup> R. W. Schortridge, R. A. Graig, K. W. Greenlee, J. Am. Chem. Soc., 70, 946 (1948). <sup>9</sup> М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН, 97, 684 (1954). <sup>10</sup> J. D. Roberts, S. W. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 71, 3925 (1949).