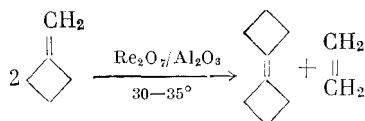


Е. Ш. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, Б. С. СТРЕЛЬЧИК, В. М. ВДОВИН,  
член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН

ПЕРЕГРУППИРОВКА БИЦИКЛОБУТИЛИДЕНА В  $\Delta^{1,5}$ -  
БИЦИКЛО-[3,3,0]-ОКТЕН

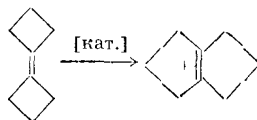
Недавно было показано, что метиленициклобутан способен вступать в реакцию диспропорционирования с образованием бициклобутилидена по схеме (1):



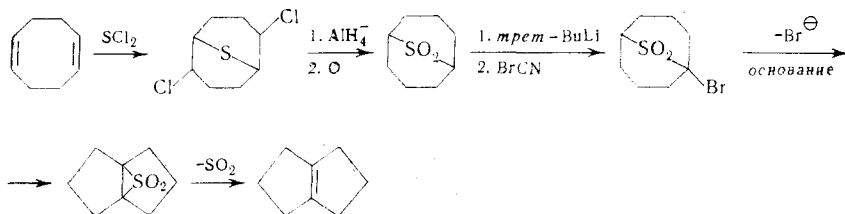
Выход этого бициклического углеводорода достигал 60% за 20 час. при непрерывном отводе этилена. Указанная реакция протекает вполне селективно: смолообразование невелико ( $\leq 5\%$ ), а продукт диспропорционирования состава  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  по данным г.ж.х. (капиллярная колонка,  $l=70$  м, апиезон L) и п.м.р. спектроскопии содержит  $>95\%$  дициклобутилидена (рис. 1).

В настоящей работе мы исследовали отношение бициклобутилидена к типичным катионным катализаторам:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Опыты проводились в стеклянных ампулах в атмосфере аргона; углеводороды (исходный и растворитель) высушивались над  $\text{CaH}_2$ ;  $\text{AlBr}_3$  марки х.ч. не подвергался дополнительной очистке;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (фракция 0,5–1,0 мм), активированная 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по методике (2), непосредственно перед опытом выдерживалась в токе воздуха и азота по 1 час. при температуре 570–600°. Реакционные смеси разгонялись и затем анализировались с помощью масс-, п.м.р. спектрометрии и г.ж.х. (капиллярная колонка длиной 70 м, апиезон).

Было обнаружено, что в присутствии указанных катализаторов бициклобутилиден претерпевает экзотермическую реакцию с образованием углеводорода той же массы ( $m/e=108$ ). Выделенный ректификацией с чистотой 98% (по данным г.ж.х. и п.м.р.) он имел т.кип. 140° и  $n_D^{25}$  1,4796. Его спектр п.м.р. представляет собой синглет с химическим сдвигом  $\delta=2,14$  м.д. в  $\text{CCl}_4$  (рис. 1). Эти константы близки к литературным для  $\Delta^{1,5}$ -бицикло-[3,3,0]-октена ( $n_D^{25}$  1,4803 (3),  $\delta=2,15$  в бензоле (3),  $\delta=2,13$  в бензоле (4)). Таким образом, реакция протекала по схеме



Ранее синтез  $\Delta^{1,5}$ -бицикло-[3,3,0]-октена был описан в работах (3–7), причем наиболее приемлемой считалась схема, предложенная Кори (3):



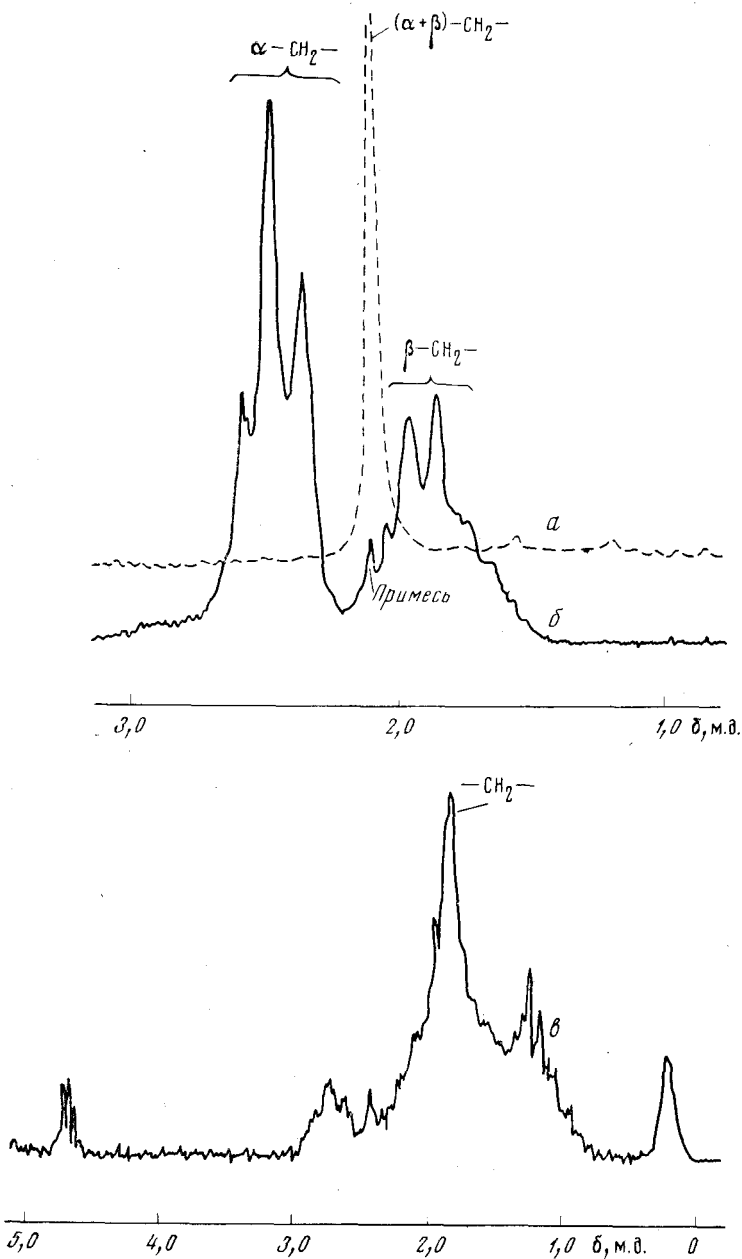
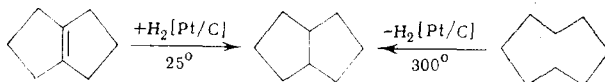


Рис. 1. Спектры п.м.р.  $\Delta^{1,5}$ -бицикло-[3,3,0]-октена (а), бициклобутилена (б) и олигомера метиленициклобутана (в)

Дополнительное подтверждение структуры  $\Delta^{1,5}$ -бицикло-[3,3,0]-октена осуществлено жидкофазным гидрированием последнего при  $25^\circ$  на Pt/C в пенталан, который был идентифицирован сравнением с аутентичным образцом, полученным трансаннулярной дегидроциклизацией циклооктана, проведенной по методике (8)



Оба образца имели идентичные времена удерживания и масс-спектры, близкие к литературным (<sup>11</sup>) (*m/e* 110 (M<sup>+</sup>, 23%), 95 (5%), 82 (68%), 81 (12%), 68 (15%), 67 (100%), 66 (17%), 54 (9%); ионизирующая энергия 70 эв).

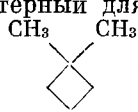
В табл. 1 приведены результаты типичных опытов по превращениям бициклобутилидена в присутствии катионных катализаторов.

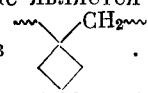
Таблица 1

катализатор	Условия опыта					Состав продуктов превращения, %			
	колич. катализ., г	колич. бициклобутилидена, мл	растворитель, мл	т-ра, °С	продолжительность опыта, час	бициклобутилен	4,5-бицикло-3,3,0-октен	олигомеры	ненасыщенные продукты
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	0,08	<i>n</i> -Пентан, 1	25	3	22	22	50	6
AlBr <sub>3</sub>	0,025	0,15	Циклогексан, 0,5	25	3	20	20	50	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2	0,2	Отс.	25	10	Отс.	35	50	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	1,0	<i>n</i> -Пентан, 5	25	20	Отс.	70	30	Следы

Из данных табл. 1 видно, что  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активированная 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, является весьма эффективным катализатором. В его присутствии бициклобутилен претерпевает 100% конверсию. При этом наиболее удобным в препаративном отношении является проведение реакции в среде легкого инертного растворителя, использование которого позволяет свести к минимуму количество примесей в выделяемом целевом продукте. Реакционная смесь (после отгонки пентана) содержала ~30% олигомера и ~70%  $\Delta^{1,5}$ -бицикло-[3,3,0]-октена, который легко выделяли ректификацией.

Таким образом, описанная реакция является новым и более простым, чем ранее известные (<sup>3-7</sup>), методом синтеза  $\Delta^{1,5}$ -бицикло-[3,3,0]-октена.

Следует отметить, что расширения 4-членного кольца в метиленциклобутане ( $\diamond = \text{CH}_2$ ), содержащем, как и бициклобутилен, семициклическую двойную связь, не наблюдалось, по крайней мере в условиях, приведенных в табл. 1. Метиленциклобутан практически количественно олигомеризовался в продукты с мол. весом 200—350. Заметных количеств циклопентана в конечной смеси не было обнаружено. На рис. 1е приведен спектр п.м.р. олигомера метиленциклобутана, полученного на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обработанной 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В нем имеется сигнал с центром тяжести  $\delta = 1,85$  м.д., характерный для CH<sub>2</sub>-протонов 4-членного кольца в модельном углеводороде , синтезированном по методике (<sup>9, 10</sup>). В п.-к.

спектре олигомера отмечены полосы на 920 и 1240 см<sup>-1</sup>, приписываемые циклобутановым производным. По-видимому, основным направлением реакции в этом случае является полимеризация по двойной связи с образованием фрагментов .

Спектры п.м.р. и масс-спектры снимались на приборах «Varian T-60» и ЖКВ-2091 А. Ю. Кошевником и В. Г. Заикным, за что авторы выражают им благодарность.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Попов, Р. А. Фридман и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1429. <sup>2</sup> Е. И. Багрий, П. И. Санин, Г. Н. Долгополова, Нефтехимия, т. 9, № 3, 353 (1969). <sup>3</sup> E. Corey, E. Block, J. Org. Chem., v. 34, 1233 (1969). <sup>4</sup> Ph. Warner, R. La Rose, Th. Schleis, Tetrahedron Letters, № 15, 1409 (1974). <sup>5</sup> E. Vogel, Ber., B. 85, 25 (1952). <sup>6</sup> A. C. Cope, J. M. Crisar, P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 4306 (1960). <sup>7</sup> H. Krieger, Suomen Kemistilehti, B. 38, 260 (1965). <sup>8</sup> Б. А. Казанский, Е. С. Шокова и др., ДАН, т. 133, 1090 (1960). <sup>9</sup> Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, т. 205, 855 (1972). <sup>10</sup> Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2806. <sup>11</sup> Atlas of Mass Spectrol Data, Ed. E. Stenhagen, S. Abrahamson, F. W. McLafferty, N. Y., 1969, p. 360.