

Р. Я. ЛЕВИНА, Т. И. ГОДОВИКОВА, В. Н. ВИНОГРАДОВА

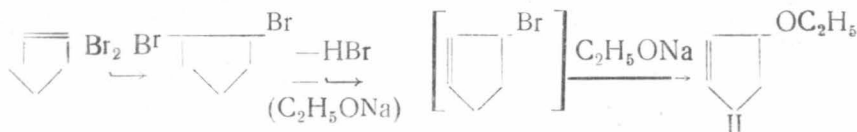
## О СИНТЕЗЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦИКЛОПЕНТЕН-1-ОЛА-3 И ЕГО ГОМОЛОГОВ

Продолжая исследования по применению в органическом синтезе моно- и дихлорциклопентенов аллильного типа (моногидрохлорида [1] и 1,4-дихлорида [2] циклопентадиена), мы изучили в настоящей работе реакцию между 3-хлорциклопентеном (гидрохлоридом циклопентадиена) и ацетатом калия; реакция привела к образованию 3-ацетоксициклопентена (I, выход 60%):



Оказалось, что при действии на 3-хлорциклопентен этилата натрия получить 3-этоксциклопентен не удастся, — от хлорциклопентена отщепляется хлористый водород с образованием циклопентадиена и с дальнейшей его димеризацией и полимеризацией.

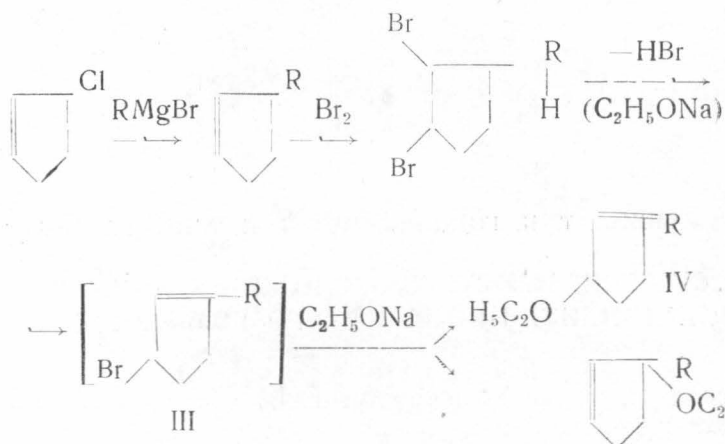
Мы сделали попытку синтезировать 3-этоксциклопентен (II) иным путем (использовав реакцию, которую Гофман и Дамм [3] применили для получения 3-этоксциклогексена) — действием этилата натрия на 1,2-дибромциклопентан. Опыты показали, что промежуточно образующийся из дибромциклопентана 3-бромциклопентен действительно вступает в обменную реакцию с этилатом натрия, образуя 3-этоксциклопентен (II; выход 35%):



Поскольку из 1,2-дибромциклопентана удалось получить 3-этоксциклопентен, можно было попытаться использовать подобную же реакцию для синтеза гомологов 3-этоксциклопентена, которые могли бы быть превращены далее (отщеплением молекулы спирта) в алкилциклопентадиены.

С этой целью были синтезированы 1-метил- и 1-этилциклопентен-2 (действием соответствующих магнийорганических соединений на

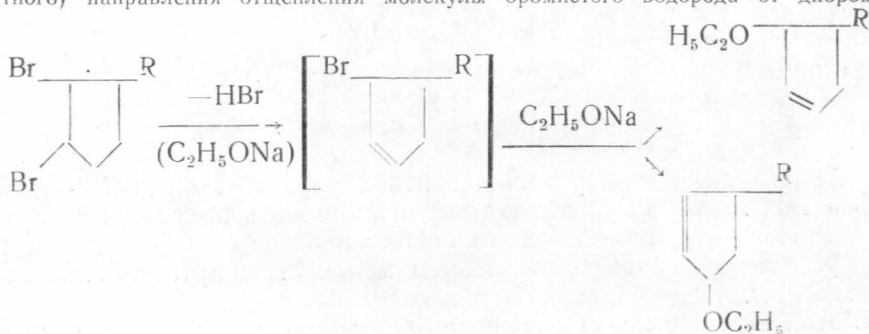
1-хлорциклопентен-2); из них были получены дибромиды, которые далее вводились в реакцию с этилатом натрия. Можно было, однако, ожидать образования в каждом случае смеси изомерных этоксиалкилциклопентенов (IV и V) с различным взаимным расположением алкильной и этоксильной группы, так как промежуточно образующиеся неопределенные монобромиды (III) могли претерпевать при действии этилата натрия аллильную перегруппировку:



где  $R = \text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

Вопрос о составе образующихся смесей этоксиалкилциклопентенов (IV и V) (а, следовательно, и о глубине аллильной перегруппировки 3-бром-1-алкилциклопентенов (III) при действии на них этилата натрия) был решен для одной из смесей (где  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ) с помощью метода комбинационного рассеяния света. Оказалось, что в спектре комбинационного рассеяния полученной смеси этоксиэтилциклопентенов имелись две частоты в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ ; одна из них ( $1652 \text{ см}^{-1}$ ) подтверждала наличие в исследуемой смеси нормального продукта реакции (3-этокси-1-этилциклопентена-1; IV;  $\sim 43\%$ ), имеющего алкильную группу у двойной связи [4], а вторая ( $1618 \text{ см}^{-1}$ ) — наличие изомера, не содержащего заместителя у двойной связи [4] (1-этокси-1-этилциклопентена-2; V;  $\sim 57\%$ ); этот изомер образуется в результате аллильной перегруппировки\* неопределенного монобромида III. Та-

\* Следует, однако, заметить, что этоксисоединения с незамещенной двойной связью могли появиться в продукте реакции также и в результате иного (менее вероятного) направления отщепления молекулы бромистого водорода от дибромидов:



ким образом, 2,3-дибром-1-алкилциклопентаны образуют при действии этилата натрия смесь этоксиалкилциклопентенов с различным взаимным расположением этоксильной и алкильной групп, что мешает их использованию для синтеза индивидуальных алкилциклопентадиенов.

### Экспериментальная часть

**3-Ацетоксициклопентен.** К охлажденной смеси свеже-сплавленного и растертого в порошок ацетата калия (40 г) и ледяной уксусной кислоты (100 мл) постепенно прибавлялся 3-хлорциклопентен (полученный присоединением к 18 г цикlopентадиена 9,8 г хлористого водорода); при этом наблюдалось сильное разогревание и происходило образование осадка хлористого калия. Реакционная смесь нагревалась затем на водяной бане в течение 30 минут и выливалась в воду; верхний слой ацетата отделялся, водный раствор дважды экстрагировался эфиром и эфирные вытяжки присоединялись к ацетату. Эфирный раствор несколько раз промывался бикарбонатом натрия (до нейтральной реакции) и высушивался сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Полученный 3-ацетоксициклопентен (в литературе не описан) обладал следующими константами: т. кип.  $69^{\circ}$  (35 мм);  $n_D^{20}$  1,4498;  $d_4^{20}$  1,0050;  $MR_D$  33,70.  $C_7H_{10}O_2$   $\square$ . Вычислено:  $MR_D$  33,51.

Найдено %: С 66,61, 66,61; Н 8,10, 8,05.

$C_7H_{10}O_2$ . Вычислено %: С 66,68; Н 7,99.

Выход 3-ацетоксициклопентена составлял 20 г (60%, считая на цикlopентадиен).

**3-Этоксидциклопентен.** К нагретому на водяной бане почти до кипения алкоголяту натрия, приготовленному из 6,6 г натрия и 85 мл абсолютного спирта, постепенно прибавлялось 25,2 г (0,11 моля) 1,2-дибромциклопентана (т. кип.  $76^{\circ},5$  (15 мм),  $n_D^{20}$  1,5500;  $d_4^{20}$  1,8720; литературные данные [5]: т. кип.  $71^{\circ},5$  (12 мм);  $n_D^{20}$  1,5510;  $d_4^{19}$  1,8713). Реакция протекала бурно, с саморазогреванием так, что внешнее нагревание на некоторое время прекращалось; выпадал осадок бромистого натрия. После прибавления всего количества дибромиды реакция смесь нагревалась на водяной бане в течение 10 часов. Спиртовой раствор, отфильтрованный от бромистого натрия\*, перегонялся; собирались фракции с т. кип.  $72-79^{\circ}$  и  $79-120^{\circ}$ . Первая фракция встряхивалась с насыщенным водным раствором хлористого кальция; отделившийся верхний слой присоединялся к фракции  $79-120^{\circ}$ .

Полученный 3-этоксидциклопентен-1 отмывался водой от примеси спирта, высушивался хлористым кальцием и перегонялся (выход 4,3 г, 35%; в литературе не описан): т. кип.  $120-121^{\circ}$  (757 мм);  $n_D^{20}$  1,4426;  $d_4^{20}$  0,8931;  $MR_D$  33,26.  $C_7H_{12}O$   $\square$ . Вычислено:  $MR_D$  33,50.

Найдено %: С 74,59, 74,62; Н 10,80, 10,75.

$C_7H_{12}O$ . Вычислено %: С 74,60; Н 10,79.

**2,3-Дибром-1-алкилциклопентаны.** К 1,4 моля 1-алкилциклопентена-2 ( $R=CH_3$ : т. кип.  $64-65^{\circ}$  при 760 мм;  $R=C_2H_5$ , т. кип.  $95-96^{\circ}$  при 756 мм) в 400 мл сухого хлороформа постепенно при-

\* Осадок бромистого натрия был растворен в воде, и водный раствор экстрагировался эфиром. После отгонки эфира от высушенной эфирной вытяжки было собрано еще некоторое количество 3-этоксидциклопентена.

бавлялось при охлаждении снегом с солью и энергичном встряхивании 222 г брома. После обычной обработки растворов, отгонки растворителя и двукратной перегонки в токе азота, дибромиды (выход 80—85% от теоретического; в литературе не описаны) имели следующие константы\*:

2,3-Дибром-1-метилциклопентан — т. кип. 60°,5 (10 мм);  
 $n_D^{20}$  1,5339;  $d_4^{20}$  1,7330;  $MR_D$  43,38;  $C_6H_{10}Br_2$ . Вычислено:  $MR_D$  43,24.

Найдено %: С 30,17, 30,20; Н 4,21, 4,19.  
 $C_6H_{10}Br_2$ . Вычислено %: С 29,74; Н 4,16.

2,3-Дибром-1-этилциклопентан — т. кип. 90°,5 (10 мм);  $n_D^{20}$  1,5288;  
 $d_4^{20}$  1,6522;  $MR_D$  47,77;  $C_7H_{12}Br_2$ . Вычислено:  $MR_D$  47,86.

Найдено %: С 33,18, 32,90; Н 4,82, 4,76.  
 $C_7H_{12}Br_2$ . Вычислено %: С 32,82; Н 4,72.

Действие этилата натрия на 2,3-дибром-1-алкилциклопентаны. Получение этоксиалкилциклопентенов проводилось по описанной выше методике получения 3-этоксциклопентена.

Выделенные этоксисоединения (смеси изомеров IV и V) имели следующие константы:

Смесь изомерных этоксиметилциклопентенов — т. кип. 60,5—61°,5 (40 мм);  $n_D^{20}$  1,4398;  $d_4^{20}$  0,8724;  $MR_D$  38,12.  $C_8H_{14}O$  F. Вычислено:  $MR_D$  38,12.

Найдено %: С 76,17, 76,01; Н 11,27, 11,28.  
 $C_8H_{14}O$ . Вычислено %: С 76,14; Н 11,18.

Смесь изомерных этоксиэтилциклопентенов — т. кип. 79—80° (39 мм);  $n_D^{20}$  1,4438;  $d_4^{20}$  0,8746;  $MR_D$  42,51.  $C_9H_{16}O$  F. Вычислено: 42,74.

Найдено %: С 76,80, 76,85; Н 11,62, 11,61.  
 $C_9H_{16}O$ . Вычислено %: С 77,11; Н 11,50.

Спектр комбинационного рассеяния смеси этоксиэтилциклопентенов (интенсивности линий спектра оценивались визуально):  $\Delta\nu$   $cm^{-1}$ : 295(0,3), 306(1,0), 318(1,0), 343(1,5), 348(1,5), 373(0,5), 414(1,5), 445(0,5), 460(0), 735(0,5), 773(1), 797(1), 822(0,5), 836(2,5), 859(2), 876(2,5), 897(1), 943(1,5), 988(0), 1023(1,5), 1058(2,5), 1065(1,5), 1085(2,5), 1110(1,5), 1126(5), 1165(1), 1205(1), 1239(1), 1270(1,5), 1317(0,5), 1347(0,5), 1397(1), 1442(10; ф), 1456(10; ф), 1617(8), 1652(6).

Судя по спектру\*\*, смесь изомерных этоксиэтилциклопентенов содержала ~43% нормального продукта реакции — 3-этокси-1-этилциклопентена-1 (частота 1652  $cm^{-1}$ ) и ~57% его изомера (образовавшегося в результате аллильной перегруппировки непредельного монобромиды III)-1-этокси-1-этилциклопентена-2 (частота 1617  $cm^{-1}$ ).

\* Изомерные дибромалкилциклопентаны с иным положением атомов брома в цикле, полученные бромированием соответствующих 1-алкилциклопентенов-1, обладали близкими константами: 1,2-дибром-1-метилциклопентан: т. кип. 87° (16 мм),  $n_D^{20}$  1,5365;  $d_4^{20}$  1,739;  $MR_D$  43,40; 1,2-дибром-1-этилциклопентан: т. кип. 104—105° (17 мм);  $n_D^{20}$  1,5339;  $d_4^{20}$  1,6615;  $MR_D$  47,89.

\*\* Выражаем благодарность Е. Г. Трещовой за снятие спектра комбинационного рассеяния смеси этоксиэтилциклопентенов.

## Выводы

1. Действием ацетата калия на гидрохлорид циклопентадиена синтезирован сложный эфир циклопентен-1-ола-3 (3-ацетоксициклопентен-1 не описан ранее).

2. Действием этилата натрия на 1,2-дибромциклопентан синтезирован простой эфир циклопентен-1-ола-3 (3-этоксциклопентен-1; не описан ранее).

3. Показано, что при действии этилата натрия на 2,3-дибром-1-алкилциклопентаны образуются непредельные монобромиды аллильного типа (3-бром-1-алкилциклопентены-1), которые при дальнейшей обменной реакции с этилатом натрия частично (~ на 57%) претерпевают аллильную перегруппировку, в результате чего образуются смеси этоксиалкилциклопентенов (3-этокси-1-алкилциклопентена-1 и 1-этокси-1-алкилциклопентена-2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Левина Р. Я., Танцырева Т. И., Виноградова В. Н., Трещова Е. Г. ДАН СССР, 85, 107, 1952.
2. Левина Р. Я., Танцырева Т. И., Трещова Е. Г. ЖОХ, 23, 729, 1953.
3. Hoffman V. F., *Damst P. Zbl*, 1, 2346, 1921.
4. Акишин П. А., Татевский В. М. ДАН СССР, 76, 527, 1951.
5. Зелинский Н. Д., Левина Р. Я. *Вег.*, 66, 477, 1933.

Поступила в редакцию  
2.1 1959 г.

Кафедра органической химии