

УДК 547.217.3

# СИНТЕЗ И ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛБИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАНОВ

И. А. Матвеева, И. М. Соколова, Т. И. Пехк,  
А. А. Петров

В предыдущем сообщении [1] нами были рассмотрены синтез и изомерные превращения диметилбицикло[3.2.1]октанов с замещением в циклопентановом и циклогексановом кольцах. Особую группу среди дизамещенных бицикло[3.2.1]октанов составляют углеводороды с замещением в головном мосте — один из наиболее термодинамически устойчивых среди бициклических углеводородов состава C<sub>10</sub> [2]. Необходимость исследования этой группы соединений была продиктована и тем, что именно они яв-

Таблица 1  
Свойства промежуточных продуктов синтеза 1,2-диметилбицикло[3.2.1]октана

| Соединение                           | № по схеме | Т. кип., °C/<br>мм рт. ст. | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Выход,<br>%  | Литературная ссылка |
|--------------------------------------|------------|----------------------------|------------------------------|--------------|---------------------|
| 2-Оксиметилбицикло[2.2.4]гептан      | III        | 93—98/12<br>(94/11)        | 1,4905<br>(1,4904)           | 42<br>(46) * | — [8]               |
| 2-Ацетоксиметилбицикло[2.2.4]гептан  | IV         | 104/15<br>(92—93/10)       | 1,4620<br>(1,4641)           | 88           | — [8]               |
| 2-Метиленбицикло[2.2.4]гептан        | V          | 52/30<br>(123,7)           | 1,4718<br>(1,4734)           | 70<br>(77)   | — [8]               |
| 1-Метил-2-ацетилбицикло[2.2.4]гептан | VI         | 80—84/10<br>(92—93/24)     | 1,4565<br>(1,4560)           | 70           | [9, 10]             |
| 1-Метилбицикло[2.2.4]гептанол-2      | VII        | 81—83/12<br>(79—80/19)     | —<br>(т. пл. 58—59)          | 90<br>(90)   | [10]                |
| 1-Метилбицикло[2.2.4]гептанон-2      | VIII       | 63/10<br>(67/18)           | 1,4678<br>(1,4674)           | 60<br>—      | [11]                |

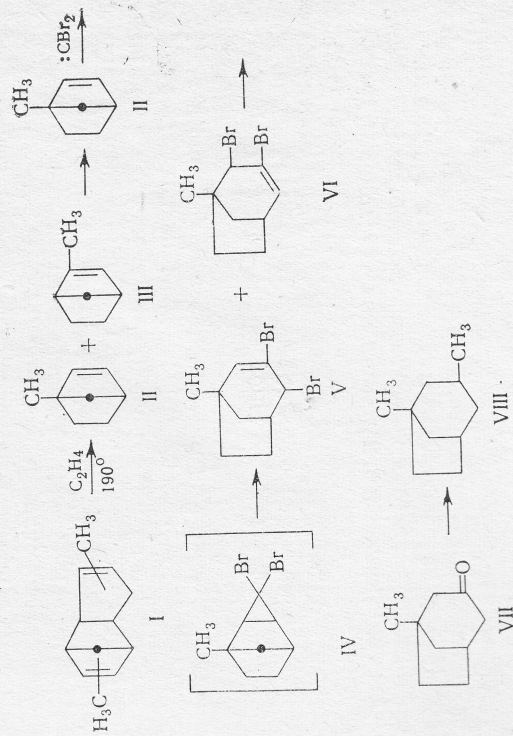
\* В табл. 1, 2 в скобках приведены литературные данные.

Таблица 2  
Свойства промежуточных продуктов синтеза 1,3-диметилбицикло[3.2.1]октана

| Соединение                                   | № по схеме | Т. кип., °C/<br>мм рт. ст. | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Выход,<br>% | Литературная ссылка |
|----------------------------------------------|------------|----------------------------|------------------------------|-------------|---------------------|
| 1-Метилбицикло[2.2.4]гептен-2                | II         | 404—405<br>(104—105)       | 1,4480/28<br>—               | 18<br>—     | — [7]               |
| экто-4-Метил-2,3-дибромбицикло[3.2.1]октен-3 | VI         | 120—130/6—8<br>(106—108/2) | 1,5560<br>—                  | 25<br>(25)  | — [7]               |
| 1-Метилбицикло[3.2.4]октанон-3               | VII        | 75—78/5<br>(45—47/1,2)     | 1,4813<br>—                  | 50<br>(47)  | — [7]               |

**1,2-Диметилбицикло[3.2.1]октан (XI).** Угледород получен по реакции Гриньяра с последующей дегидратацией третичного спирта над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $300^\circ$  и гидрированием неперделного угледорода на  $\text{Ni}$ -Ренея при  $100^\circ$ . Выход угледорода, очищенного 93%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и хроматографированием на силикагеле, составлял 60%; т. кип.  $157-158^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4653. По данным ГЖХ, полученный угледород содержал три компонента в отношении 69:12:19 по очередности элюирования. Методом ГЖХ, при введении в смесь эталонных угледородов показано, что компонент, на долю которого приходится 12%, представляет собой 1,2-диметилбицикло[2.2.2]октан, образовавшийся, по-видимому, при перегруппировке в ходе дегидратации 1,2-диметилбицикло[3.2.1]октана-2.

Схема 2



**1,3-Диметилбицикло[3.2.1]октан (VIII).** Угледород VIII получали по реакции Гриньяра из кетона VII с последующей дегидратацией карбинола над окисью алюминия, обработанной щелочью [13]. Гидрированием олефина в присутствии  $\text{Ni}$ -Ренея при  $130^\circ$  получен VIII. Выход VIII, очищенного 93%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и хроматографированием на силикагеле, 50%, т. кип.  $150-154^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,4618. По данным ГЖХ, полученный угледород представлял собой смесь двух пространственных изомеров в отношении 7:93 по очередности элюирования.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1,2- и 1,3-Диметилбицикло[3.2.1]октаны существуют в виде двух геометрических изомеров — *эндо*- и *экзо*-форм. Отнесение стереоизомеров вновь синтезированных угледородов к той или иной геометрической форме проводили на основании их равновесных соотношений (табл. 3), полученных методом конфигурационной изомеризации в присутствии платины на киниче обычным методом [13, 14],

Таблица 3  
Равновесные отношения геометрических изомеров 1,2- и 1,3-диметилбицикло[3.2.1]октанов  
Температура  $230^\circ\text{C}$ ;  $\text{Pt/кирпич}$

| Угледород                      | Равновесная концентрация, % |      |
|--------------------------------|-----------------------------|------|
|                                | эндо                        | экзо |
| 1,2-Диметилбицикло[3.2.1]октан | 18                          | 82   |
| 1,3-Диметилбицикло[3.2.1]октан | 99,7                        | 0,3  |

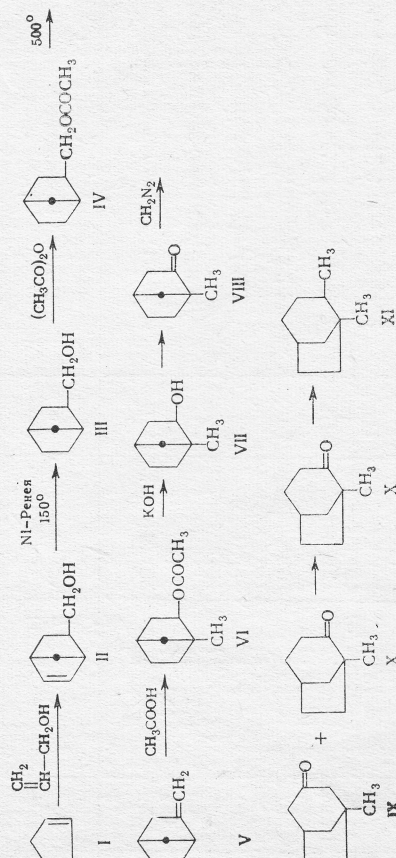
ся продуктами изомерных превращений диметилбицикло[3.2.1]октанового типа замещения и других бициклических систем состава  $\text{C}_{10}$  [1, 3], же наличием их в нефтях [4].  
настоящей работе рассмотрены синтез, стереохимия и изомерные замещения 1,2- и 1,3-диметилбицикло[3.2.1]октанов, ранее в литературе описанных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,2- и 1,3-диметилбицикло[3.2.1]октанов был осуществлен по схеме 1 и 2 путем расширения одного из циклопентановых колец в бицикло[2.2.1]гептана. В основу синтеза 1,2-диметилбицикло[3.2.1]октана положен метод расширения цикла при помощи диазометана [5, 6]. В синтезе 1,3-диметилбицикло[3.2.1]октана применяли метод работы [7] — расширение циклопентанового кольца при помощи дибромкарбена. Результаты отдельных этапов синтезов 1,2- и 1,3-диметилбицикло[3.2.1]октанов, приведенных в работах [8—11], приведены соответственно в табл. 1 и 2. Данные получения промежуточных и конечных продуктов синтеза, ранее в литературе не описанных, даны более подробно.

Подтверждением правильности выбора путей синтеза явилась проверка данных на стадии кетон X (схема 1) и VII (схема 2) при помощи восстановления по Кижнеру — Вольфу. В результате получен 1-метилбицикло[3.2.1]октан с характеристиками, соответствующими описанным в литературе [12].

Схема 1



**Метилбицикло[3.2.1]октан-2 (X).** К охлажденному до  $0^\circ$  раствору 2 (0,7 моль) диазометана в 2 л сухого эфира добавляли 33 г (0,26 моль) кетона (VIII) и 350 мл абсолютного метилового спирта. Смесь выдерживали  $0^\circ$  до полного обесцвечивания раствора (3 месяца). Затем реакционную массу нейтрализовали, промывали водой и сушили над  $\text{MgSO}_4$ . После фильтрации растворителя образовавшийся кетон очищали через семиркарбон. Жидкостью семиркарбона выделено 20 г маслянистой жидкости, представляющей собой смесь кетонов следующего состава (%): 54 (VIII), 39 (X).

Анализ смеси методом ГЖХ показал, что кетон IX представляет собой 1,2-диметилбицикло[3.2.1]октан-3, что было установлено при введении в эталонный 1-метилбицикло[3.2.1]октан-3. При разгонке на ректификационной колонке выделен 1-метилбицикло[3.2.1]октан-2 (X) с т. кип.  $82-95/9$  мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4780. По данным ГЖХ, 1-метилбицикло[3.2.1]октан-2 не содержал примесей.

г. е. более термодинамически устойчивому изомеру приписывали экваториальную ориентацию заместителя.

Сопоставление равновесных отношений стереоизомеров 1,2- и 1,3-диметилбицикло[3.2.1]октанов и соответственно 2- и 3-метилбицикло[3.2.1]октанов указывает на то, что появление метильного заместителя в голове моста практически не меняет равновесных концентраций стереоизомеров в циклогексановом кольце. Ничтожно малое содержание *эндо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октана в равновесной смеси стереоизомеров заставляет предположить близость конформационных особенностей *эндо-3*-метилбицикло[3.2.1]октана и *эндо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октана. Поскольку ранее оказано [15], что для *эндо-3*-метилбицикло[3.2.1]октана характерна ваннообразная конформация шестичленного кольца, то аналогичное конформационное состояние можно ожидать и для *эндо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октана. Это предположение подтвердилось при исследовании *эндо-4,3*-диметилбицикло[3.2.1]октана методом ЯМР <sup>13</sup>С. Совпадение экспериментально рассчитанных по имеющимся данным для *эндо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октана с циклогексановым кольцом в форме ванны [15] с учетом влияния шестичленной группы в голове моста (табл. 4) указывает на то, что шестичленное кольцо в *эндо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октане также находится в конформации ванны.

Химические сдвиги ядер <sup>13</sup>С измерены от внутреннего стандарта тетрагидрилсилана на универсальном спектрометре [16] при частоте 15,4 мГц в жидком импульсном ФП с применением ЭВМ «Николет-1080» и шумовой завязки от протонов.

Далее следует рассмотреть результаты исследования кинетики и механизма изомерных превращений диметилбицикло[3.2.1]октанов с метильной группой в голове моста в присутствии бромистого алюминия в кинетическом режиме. Константы скорости изомеризации и состав продуктов изомерных превращений при начальной степени превращения приведены в табл. 5.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные химические сдвиги ядер <sup>13</sup>С для *эндо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октана, м.д.

| Метод определения | C <sub>(1)</sub> | C <sub>(2)</sub> | C <sub>(3)</sub> | C <sub>(4)</sub> | C <sub>(5)</sub> | C <sub>(6)</sub> | C <sub>(7)</sub> | C <sub>(8)</sub> | 1-CH <sub>3</sub> | 3-CH <sub>3</sub> |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Эксперимент       | 39,8             | 47,1             | 25,4             | 39,2             | 36,2             | 31,5             | 37,5             | 44,3             | 28,6              | 24,7              |
|                   | 39,1             | 47,3             | 25,2             | 39,4             | 35,3             | 31,9             | 38,3             | 42,5             | 27,8              | 24,5              |

Состав продуктов изомерных превращений и относительные константы скорости изомеризации *эндо-1,2*- и *эндо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октанов в присутствии бромистого алюминия при 20° С

| Исходные диметилбицикло[3.2.1]октаны | Степень превращения репера | Степень превращения углеводорода | Состав продуктов изомеризации, % |                                 |      |       | k <sub>отн</sub> |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------|-------|------------------|
|                                      |                            |                                  | 4,3-диметилбицикло[2.2.2]октан   | 1,4-диметилбицикло[3.2.1]октаны |      | экзо  |                  |
|                                      |                            |                                  |                                  | эндо                            | экзо |       |                  |
| эндо                                 | 43                         | 9                                | 44                               | 44                              | 12   | 80+90 |                  |
| эндо                                 | 3                          | 85                               | 44                               | 44                              | 12   | 80+90 |                  |

Для изомеризации использовали углеводороды, выделенные методом препаративной хроматографии, со следующим отношением стереоизомеров:

*эндо-1,2*: *экзо-1,2* = 89:11

*эндо-1,3*: *экзо-1,3* = 93:7

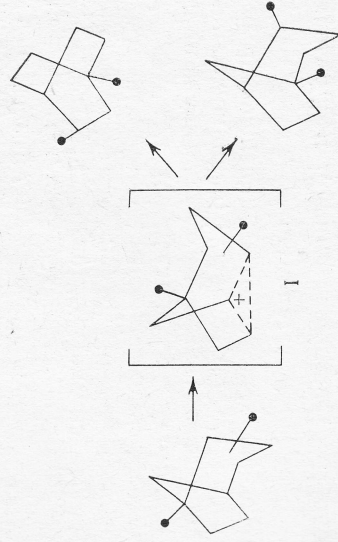
*экзо-1,3*: *эндо-1,3* = 85:15,

причем *экзо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октан получали изомеризацией *эндо*-изомера в автоклаве в присутствии Pt/C при 300° и давлении водорода 40 атм.

В табл. 5 не приведены данные по изомеризации *экзо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октана, поскольку характер его превращений отличен от изомеризации других исследованных углеводородов этого ряда. В силу того, что структура *экзо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октана свободна от невыгодных взаимодействий, углеводород изомеризуется с очень невысокой скоростью ( $k_{отн} = 1$ ) и уже на начальных этапах изомеризации состав катализатора близок к равновесному [2].

Как видно из табл. 5, скорость превращения *эндо-1,2*-диметилбицикло[3.2.1]октана мало отличается от скорости изомеризации 2-метилбицикло[3.2.1]октана ( $k_{отн} = 64$ ) [17]. Однако состав изомеризата на начальных этапах превращения так же, как и в случае 2,3-, 2,6- и 2,7-диметилбицикло[3.2.1]октанов весьма специфичен и представляет собой только два углеводорода: 1,3-диметилбицикло[2.2.2]октан и *эндо*- и *экзо*-1,4-диметилбицикло[3.2.1]октаны.

В отличие от *экзо-1,3*-, *эндо-1,3*-диметилбицикло[3.2.1]октан изомеризуется с чрезвычайно высокой скоростью. Реакционная способность этого изомера определяется, по-видимому, особенностями энергетически невыгодной, но стерически благоприятной для образования основного продукта изомеризации — 1,3-диметилбицикло[2.2.2]октана ваннообразной конформации циклогексанового кольца (табл. 5, схема 3).



Подводя итоги, следует отметить, что при изомеризации как 1,2-, 1,3-, так и 2,3-, 2,6- и 2,7-диметилбицикло[3.2.1]октанов продуктами превращения на ранних стадиях изомеризации являются 1,3-диметилбицикло[2.2.2]октан и 1,4-диметилбицикло[3.2.1]октан. Такое единообразие состава изомеризатов свидетельствует о том, что превращения диметилбицикло[3.2.1]октанов протекают по механизму, общему для исследованных типов замещения (2,3-; 2,6-; 2,7-; 1,2- и 1,3-бицикло[3.2.1]октаны), т. е.

систем бицикло[2.2.2]- и бицикло[3.2.1]-октана, что и обуславливает образование этих систем на первых этапах изомеризации диметилбицикло[3.2.1]октанов. Положение метильных групп в образующихся бицикло[2.2.2]- и бицикло[3.2.1]октанах диктуется пространственными факторами, по-видимому, наиболее благоприятными при стабилизации соответственно в 1,3- и 1,4-положения.

В заключение хотелось бы отметить некоторую аналогию в составе изомеризатов на ранних стадиях превращения диметилбицикло[3.2.1]октанов разного типа замещения и нефтяных фракций. На рисунке сопоставлены хроматограммы изомеризата диметилбицикло[3.2.1]октанов на ранних стадиях превращения (а) и смеси бициклических углеводородов фракции с т. кип. 150–200°, выделенной из газоконденсата месторождения «Медвежье», Западная Сибирь (б). Хроматограммы сняты при температуре 85° на медной колонке длиной 100 м; неподвижная фаза — скелан; газ-носитель — водород. Как в изомеризате, так и в нефтяной фракции присутствует характерная группа трех пиков 4, 5, 6, принадлежащих соответственно *эндо*-1,4-диметилбицикло[3.2.1]октану, 1,3-диметилбицикло[2.2.2]октану и *экзо*-1,4-диметилбицикло[3.2.1]октану. Характерно, что в нефтяной фракции отношение 1,3-диметилбицикло[2.2.2]октана и 1,4-диметилбицикло[3.2.1]октана близко их отношению в изомеризатах и составляет приблизительно 1:1. В отличие от изомеризатов доля составляют и другие замещенные октаны, что характерно для более высоких степеней превращения углеводородов.

## ВЫВОДЫ

Изомеризованы 1,2- и 1,3-диметилбицикло[3.2.1]октаны, ранее в литературе не описанные.

Методом конфигурационной изомеризации определены соотношения бициклических изомеров синтезированных углеводородов и их пространственное строение.

Установлено, что независимо от типа замещения диметилбицикло[3.2.1]октаны преобразуются на ранних этапах изомеризации в 1,3-диметилбицикло[2.2.2]октан и 1,4-диметилбицикло[3.2.1]октан со скоростью, определяемой конформацией шестичленного цикла и положением метила в нем.

Методом ЯМР <sup>13</sup>C показано, что в *эндо*-1,3-диметилбицикло[3.2.1]октане циклогексановое кольцо находится в ваннообразной конформации.

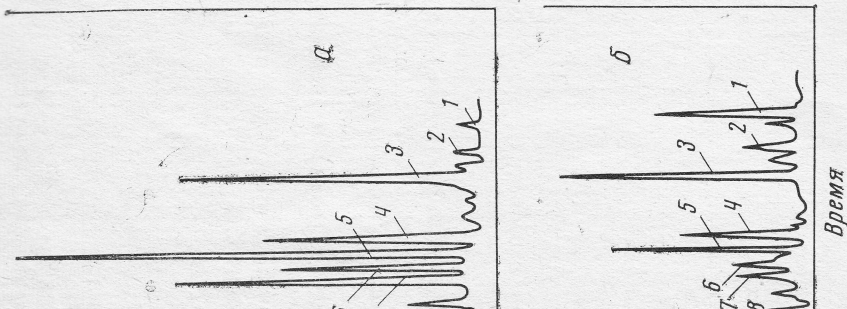


Рис. 1. Хроматограммы изомеризата диметилбицикло[3.2.1]октанов (а) и нефтяной фракции с т. кип. 150–200° (б) бицикло[3.2.1]октанов: 1 — 1,5-*экзо*; 2 — 1,4-*эндо*; 3 — 1,3-*эндо*; 4 — 1,8-*экзо*; 5 — 1,2-*эндо*; 6 — 1,3-*эндо*. Диметилбицикло[2.2.2]октаны: 7 — 1,4-; 8 — 1,3-.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Матвеева, И. М. Соколова, А. А. Петров, Нефтехимия, 15, 9, 1974.
2. В. М. Макушина, И. М. Соколова, С. С. Берман, О. А. Арефьев, И. А. Великова, А. А. Петров, Нефтехимия, 10, 468, 1970.
3. И. М. Соколова, И. А. Матвеева, А. А. Петров, Нефтехимия, 13, 301, 1973.
4. В. I. Maier, P. E. Eberly, N. C. Krouskor, F. D. Rossini, Anal. Chem., 30, 303, 1958.
5. R. R. Sauer, R. J. Tucker, J. Organ. Chem., 28, 876, 1963.
6. J. Fachinetti, F. Pietra, A. Marsili, Tetrahedron Letters, N 5, 303, 1971.
7. C. W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn, C. B. Wagell, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2163, 1965.
8. И. А. Великова, В. Г. Березкин, А. Ф. Плато, Ж. общ. химии, 32, 3042, 1962.
9. J. E. Germain, M. Blanchard, Bull. Soc. Chim. France, N 3, 473, 1960.
10. И. А. Великова, А. Ф. Плато, Х. Е. Стерин, Ж. общ. химии, 34, 126, 1964.
11. H. Toivonen, Suomen kem., B-33, 66, 1960.
12. И. А. Великова, А. А. Бобалева, А. Ф. Плато, Ж. орган. химии, 4, 425, 1968.
13. И. П. Письман, М. А. Далин, В. В. Касьянов, Г. В. Васильковская, Азерб. хим. вст., № 3, 77, 1963.
14. И. М. Соколова, А. А. Петров, Нефтехимия, 9, 828, 1969.
15. Т. П. Песк, Э. Липпма, А. Ф. Плато, И. А. Великова, А. А. Великова, XI Европ. конгр. по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973, томом № 135.
16. Э. Липпма, Т. Песк, Я. Паст, Изв. АН ЭССР, Физика, математика, 16, 345, 1967.
17. И. А. Великова. Докт. дис. МГУ, 1970.

Институт геологии  
и разработки горючих ископаемых

Поступила в редакцию  
27 февраля 1974 г.