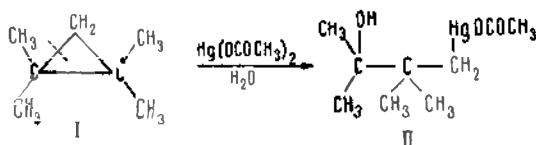


Р. Я. ЛЕВИНА и Б. М. ГЛАДШТЕЙН

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С СОЛЯМИ ОКСИ РТУТИ**

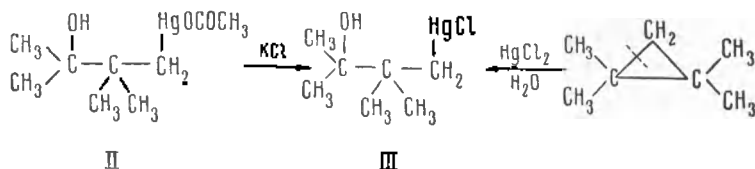
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 26 XII 1949)

В сообщении (1) мы описали синтез циклопропанового углеводорода с двумя четвертичными атомами углерода — 1,1,2,2-тетраметилциклопропана. В настоящей работе изучалось взаимодействие этого углеводорода с солями окиси ртути. До сего времени такая реакция для циклопропановых углеводородов не была известна; между тем многие реагенты (водород, бром (2), бромистый водород (2), серная (3) и соляная (4) кислоты) присоединяются к соединениям ряда циклопропана по месту раскрытия цикла, в 1,3-положение. Это позволяло думать, что трехчленное кольцо циклопропанового углеводорода разомкнется и под действием соли окиси ртути — реагента, легко вступающего в реакцию со многими алкенами (5) и алкадиенами (6) по месту двойной связи. Опыт показал правильность этого предположения. При взаимодействии 1,1,2,2-тетраметилциклопропана (I) с водным раствором ацетата ртути был получен кристаллический аддукт, который представлял, судя по результатам подробного исследования, 1-ацетокси-меркур-2,2,3-триметилбутанол-3 (II), т. е. ацетат γ -оксиалкилртути:



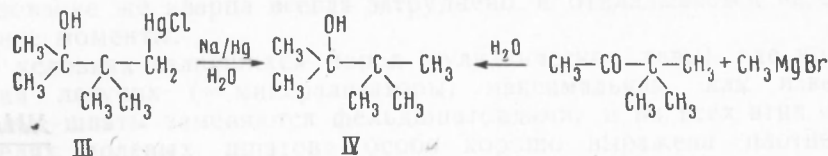
Состав полученного ацетата γ -оксиалкилртути был подтвержден данными анализов на содержание углерода, водорода, ртути и подвижного водорода гидроксильной группы.

Действием хлористого калия полученный ацетат (II) был переведен в хлорид — 1-хлормеркур-2,2,3-триметилбутанол-3 (III). Хлорид (III) также был получен при взаимодействии исходного циклопропанового углеводорода (I) с водным раствором хлорной ртути:



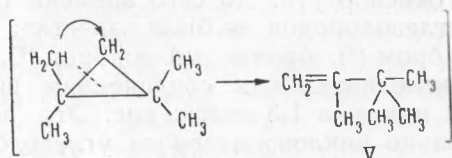
Восстановлением полученного хлорида оксиалкилртути (III) с помощью амальгамы натрия был получен 2,2,3-триметилбутанол-3 (IV), идентифицированный по константам и кристаллическому гидрату. Проба смешанного плавления этого гидрата с гидратом специально

синтезированного (из пинаколина и метилмагнийбромида) 2,2,3-триметилбутанола-3 не показала депрессии:



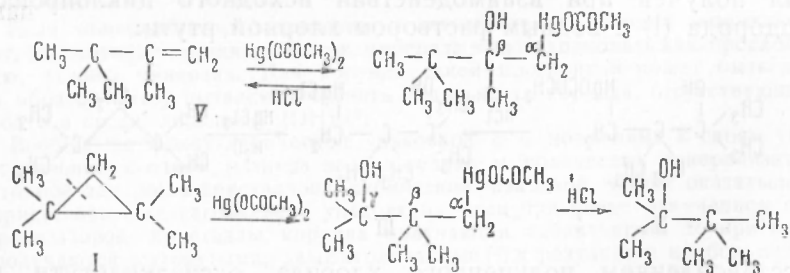
Образование 2,2,3-триметилбутанола-3 (IV) при восстановлении хлорида оксиалкилртути с несомненностью решало вопрос об углеродном скелете этого ртутноорганического соединения, а следовательно, и о месте разрыва трехчленного цикла.

Необходимо было, однако, дать убедительное доказательство тому, что ртутный остаток и оксигруппа находятся в 1,3-положении, т. е. что присоединение соли окиси ртути происходит непосредственно по месту разрыва трехчленного цикла. Действительно, если сделать маловероятное предположение, что под действием водного раствора соли окиси ртути циклопропановый углеводород предварительно изомеризуется в этиленовый — 2,3,3-триметилбутен-1 (V),



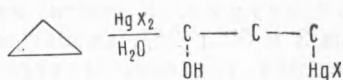
то последний, присоединяя ацетат ртути по двойной связи, должен дать ацетат β-оксиалкилртути с тем же углеродным скелетом, что и при непосредственном получении из циклопропанового углеводорода, но с иным взаимным расположением ртутного остатка и оксигруппы, а именно — 1-ацетоксимеркур-2,3,3-триметилбутанол-2 (VI).

Для сравнения мы получили этот ацетат β-оксиалкилртути действием водного раствора ацетата ртути на специально синтезированный 2,3,3-триметилбутен-1 и убедились, что он обладает иными физическими (т. пл. 101°) и химическими свойствами, чем ацетат оксиалкилртути (т. пл. 69—70°), полученный из тетраметилциклопропана. При нагревании с соляной кислотой ртутный аддукт этиленового углеводорода разлагался с образованием исходного углеводорода; в ртутном аддукте циклопропанового углеводорода, где оксигруппа удалена от ртутного остатка, последний замещался водородом (по типичной реакции для ртутноорганических соединений) и получался 2,2,3-триметилбутанол-3, идентифицированный по кристаллическому гидрату:



Таким образом, предположение о предварительной изомеризации циклопропанового углеводорода в этиленовый оказалось несостоятельным. Было установлено с несомненностью, что циклопропановый

углеводород присоединяет соли окиси ртути по месту расщепления цикла, образуя соли γ -оксиалкилртути, иначе говоря, алкоголи, меркурированные в γ -положении:



Открытая нами реакция — размыкание триметиленового цикла под действием солей окиси ртути — может служить для идентификации циклопропановых углеводородов, а также методом синтеза соединений неопisanного в литературе типа — алкоголей, меркурированных в γ -положении:

Экспериментальная часть

Присоединение ацетата ртути к 1,1,2,2-тетраметилциклопропану. К концентрированному водному раствору 20,8 г (0,065 моля) ацетата ртути прибавлялось 6,4 г (0,065 моля) 1,1,2,2-тетраметилциклопропана (т. кип. 75,2—75,5° при 752 мм, $n_D^{20} = 1,4004$, $d_4^{20} = 0,7186$ (1)) и реакционная смесь оставлялась на 4—5 дней, при периодическом взбалтывании. После окончания реакции (что видно по исчезновению всего углеводородного слоя) водный раствор отфильтровывался от небольшого осадка и выпаривался на водяной бане (до половины объема). После охлаждения из раствора выделялись кристаллы ртутного аддукта — 1-ацетоксимеркур-2,2,3-триметилбутанола-3 (II) (действие раствора щелочи показало отсутствие примеси соли окиси ртути в кристаллическом аддукте, а действие аммиака (25%) — отсутствие солей закиси ртути), которые плавилась при 69—70° (т. пл. не изменялась после перекристаллизации из воды); выход составлял 18,6 г, т. е. 76% от теоретического. Полученный ацетат γ -оксиалкилртути хорошо растворялся в воде, эфире, хлороформе, бензоле и петролейном эфире.

3,195 мг вещества: 3,345 мг CO_2 ; 1,430 мг H_2O

4,495 мг вещества: 4,720 мг CO_2 ; 1,860 мг H_2O

4,030 мг вещества: 0,2277 мл CH_4

28,122 мг вещества: 17,374 мг HgS

Найдено %: С 28,57; 28,66; Н 4,69, 4,63; ОН 4,29; Hg 53,25

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{HgOH}$. Вычислено %: С 28,74; Н 4,84; ОН 4,53; Hg 53,5

1-ацетоксимеркур-2,2,3-триметилбутанол-3 в литературе не описан.

При прибавлении насыщенного водного раствора хлористого калия (1 г, 0,02 моля) к водному раствору 1-ацетоксимеркур-2,2,3-триметилбутанола-3 (4 г, 0,01 моля) выпадал белый кристаллический осадок 1-хлормеркур-2,2,3-триметилбутанола-3 (в литературе не описан), который после промывания небольшими порциями воды, спирта и эфира, высушивания и перекристаллизации из лигроина плавился при 115—116°.

Присоединение хлорной ртути к 1,1,2,2-тетраметилциклопропану. К концентрированному водному раствору 12,5 г (0,045 моля) хлорной ртути прибавлялось 2,5 г (0,025 моля) 1,1,2,2-тетраметилциклопропана и реакционная смесь оставлялась на 10 дней при периодическом взбалтывании и нейтрализации раствором щелочи. После исчезновения всего углеводородного слоя выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался. Полученный 1-хлормеркур-2,2,3-триметилбутанол-3, после трехкратной перекристаллизации из гептана, плавился при 115—116°.

8,415 мг вещества: 7,485 мг CO_2 ; 3,495 мг H_2O

5,130 мг вещества: 4,555 мг CO_2 ; 2,155 мг H_2O

4,215 мг вещества: 0,2305 мл CH_4

0,3840 г вещества: 0,2554 г HgS

Найдено %: С 24,28, 24,23; Н 4,65, 4,70; ОН 4,15; Hg 57,34

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{HgClOH}$. Вычислено %: С 23,93; Н 4,30; ОН 4,83; Hg 57,11

Смешанная проба обоих препаратов 1-хлормеркур-2,2,3-триметилбутанола-3 депрессии не показала.

Восстановление 1-хлормеркур-2,2,3-триметилбутанола-3 амальгамой натрия. К смеси из 1,9 г 1-хлормеркур-2,2,3-триметилбутанола-3 и 32 г 2% амальгамы натрия прибавлялось по каплям 35 мл воды, при постоянном перемешивании мешалкой; перемешивание продолжалось затем еще 2 часа. Водный раствор после отделения ртути экстрагировался эфиром; эфирная вытяжка промывалась небольшими порциями воды и высушивалась сульфатом натрия в течение 6 суток. После отгонки эфира остаток весь перегонялся при 128—132° и закристаллизовывался в приемнике. Кристаллы полученного гидрата * 2,2,3-триметилбутанола-3 плавилась (после возгонки) при 80°. Литературные данные для этого гидрата: т. кип. 131—132°, т. пл. 81°⁽⁸⁾. Смешанная проба с синтетическим препаратом гидрата 2,2,3-триметилбутанола-3 (полученного взаимодействием пинаколина с метилмагнийбромидом⁽⁹⁾ и имевшего т. кип. 130—132° и т. пл. 80°) плавилась при той же температуре (80°).

Присоединение ацетата ртути к 2,3,3-триметилбутену-1. К насыщенному водному раствору 9,6 г (0,035 моля) ацетата ртути было прибавлено 3 г (0,03 моля) 2,3,3-триметилбутена-1 (т. кип. 77,2—77,6° при 748,5 мм, $n_D^{15} = 1,4030$ и $d_4^{20} = 0,7027$; получен дегидратацией 2,2,3-триметилбутанола-3 с помощью иода). Через полтора часа выпал творожистый белый осадок 1-ацетоксимеркур-2,3,3-триметилбутанола-2 (ацетата β -оксиалкилртути); промытый водой и перекристаллизованный из спирта он плавился при 100,7—101,5°.

Из водного раствора полученного аддукта действием насыщенного водного раствора хлористого калия был получен 1-хлормеркур-2,3,3-триметилбутанол-2 с т. пл. 135° (из *n*-гептана).

Отношение ацетата β -оксиалкилртути и изомерно-го ему ацетата γ -оксиалкилртути к действию соляной кислоты. К 5 г 1-ацетоксимеркур-2,3,3-триметилбутанола-2 прибавлялось 5 мл концентрированной соляной кислоты при одновременном введении водяного пара. Продукт реакции, 2,3,3-триметилбутен-1, отгонялся с водяным паром и после обычной обработки перегонялся над натрием: т. кип. 76,5—77° при 739 мм, $n_D^{15} = 1,4045$.

К 2 г 1-ацетоксимеркур-2,2,3-триметилбутанола-3 (ацетата γ -оксиалкилртути) прибавлялось 4 мл концентрированной соляной кислоты при одновременном введении водяного пара; при этом отгонялся с паром продукт реакции — гидрат 2,2,3-триметилбутанола-3, кристаллизовавшийся в приемнике и имевший т. пл. 80°.

Смешанная проба полученного гидрата с специально синтезированным плавилась при той же температуре (80°).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Я. Левина, Б. М. Гладштейн и П. А. Акишин, ЖОХ, **19**, 1076 (1949).
² Г. Г. Густавсон, Journ. prakt. Chem., **62**, 290 (1900); Н. М. Кижнер, ЖРХО, **44**, 169 (1912). ³ Н. М. Кижнер, ЖРХО, **35**, 1015 (1903). ⁴ Т. А. Фаворская, ЖОХ, **11**, 1246 (1941); **15**, 421 (1945). ⁵ М. Д. Тиличев, ЖПХ, **22**, 611 (1949); Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, изд. АН СССР, М., 1945. ⁶ А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, **366** (1942); **296** (1943). ⁷ А. М. Бутлеров, ЖРХО, **7**, 44 (1875). ⁸ K. Jardley, Proc. Roy. Soc. (A), **118**, 492; Zbl., 1928 II, 2700. ⁹ А. Е. Фаворский и Е. Опель, ЖРХО, **50**, 67 (1918).

* 2,2,3-триметилбутанол-3 дает характерный устойчивый гидрат $(C_7H_{15}OH)_2 \cdot H_2O$, не теряющий молекулы воды даже при многочасовом высушивании эфирного раствора его (?).