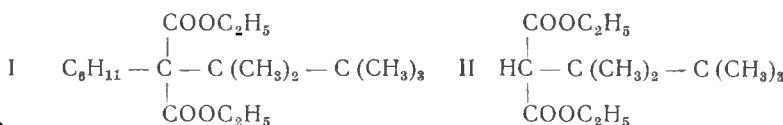


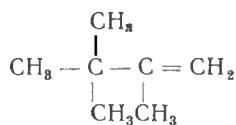
Л. С. БОНДАРЬ и академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

ОБ ОКТАМЕТИЛГЕКСАНЕ ИЗ ТРЕТИЧНОГО ХЛОРИСТОГО ТРИМЕТИЛБУТАНА

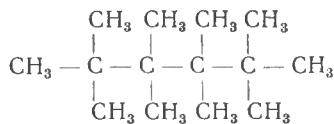
При действии третичного хлористого триметилбутана на циклогексилмалоновый и малоновый эфиры в присутствии этилата натрия вместо ожидаемых продуктов конденсации:



происходит образование углеводородов, 2,2,3- trimetilbutena (1)

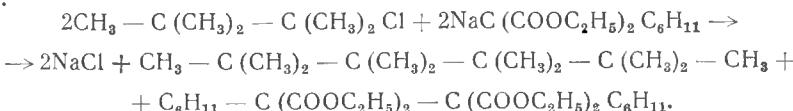


и октаметилгексана, углеводорода состава $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, который должен иметь следующее строение как продукт конденсации двух молекул третичного триметилбутана:

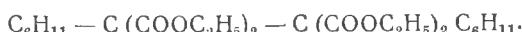


Октаметилгексан, бесцветное кристаллическое вещество, обладает слабым камфорным запахом и плавится при 54° . Этот углеводород сравнительно мало летуч и кристаллизуется в плоских иголочках, легко растворимых в эфире.

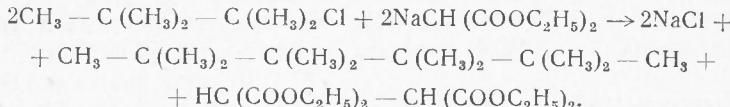
Образование октаметилгексана могло произойти по следующей схеме:



Действительно, нам удалось выделить из реакционной жидкости, в основном представляющей циклогексилмалоновый эфир, небольшое количество (до 15%) вышеописанного вещества, которое, по данным анализа, соответствует 1,2-дициклогексилэтан-1,1-2,2-тетракарбоновому эфиру:



Реакция протекает одинаково и при действии третичного хлористого триметилбутана на незамещенный малоновый эфир в присутствии этилата натрия:

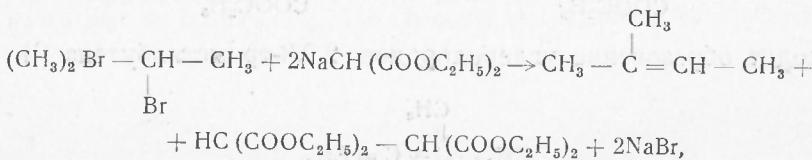


Здесь нами был выделен этанететракарбоновый эфир, кипевший при 205—211° (9 мм) с т. пл. 75—76° ⁽²⁾.

Образование в упомянутых условиях октаметилгексана тем более интересно, что мы до этого безуспешно пытались получить этот интересный углеводород, применяя различные варианты конденсации третичного хлористого триметилбутана в присутствии металлического натрия.

Проведение описанных выше опытов в среде толуола, т. е. в отсутствие спирта, привело к тем же результатам с несколько меньшим выходом (до 10%) октаметилгексана.

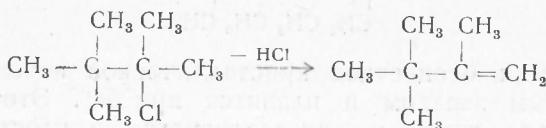
Аналогичное образование углеводородов наряду с образованием ацетилентетракарбонового эфира наблюдается, например, в реакциях конденсации натриймалонового эфира с дибромидами, у которых один атом брома расположен у третичного, а другой — у первичного или вторичного углеродов:



в то время как дибромиды, у которых атомы брома расположены только у первичных и вторичных углеродов, такой реакции не дают.

Взятый нами третичный хлористый триметилбутан также является третичным хлоридом, что, повидимому, способствует аномальному течению реакции.

2,2,3-триметилбутен (метилпсевдобутилэтилен) с т. кип. 78—80°, полученный нами в описываемой реакции, образуется отщеплением HCl от третичного хлористого триметилбутана:



и составляет основной продукт реакции наряду с не вошедшими в реакцию малоновыми эфирами. Этот непредельный углеводород отгоняется вместе со спиртом и может быть количественно выделен из него присоединением дымящей HCl с образованием третичного хлористого триметилбутана.

Реакция третичного хлористого триметилбутана с циклогексилмалоновым эфиром проводилась в запаянной ампуле, так как хлорид очень летуч.

К натрийциклогексилмалоновому эфиру, полученному из 5,5 г циклогексилмалонового эфира и 0,51 г натрия в 15 мл абсолютного спирта приливали горячий раствор 3 г третичного хлористого триметилбутана ⁽³⁾. Последний был получен из хорошо доступного по В. М. Толстопятову ⁽⁴⁾ пентаметилэтилового спирта, впервые синте-

зированного Бутлеровым. Ампула была тут же запаяна. При нагревании на 100—105° на дне ампулы появлялся осадок хлористого натрия; нагревание продолжали не менее 45 час., затем ампулу вскрывали, содержимое фильтровали и отгоняли спирт. Осадок весил 1,27 г. Отогнанный спирт имел своеобразный запах, при добавлении дымящей HCl выпало 2,3 г третичного хлористого триметилбутана с т. пл. 131° (в запаянном капилляре).

К освобожденной от спирта жидкости добавляли воду, при этом выпадал объемистый осадок; отфильтрованный и перекристаллизованный дважды из горячего метилового спирта он имел т. пл. 54°. Выход 0,4 г, т. е. 18% от теоретически возможного (считая на исходный хлорид).

3,970 мг вещества: 12,310 мг CO₂; 5,375 мг H₂O

Найдено %: С 84,57; Н 15,15

C₁₄H₃₀. Вычислено %: С 84,76; Н 15,25

Т. пл. камфоры 178,5°; смешанная точка плавления 162,775°. Вес камфоры 38,5 мг. Вес вещества 3,460 мг. M найдено 198,1; вычислено для C₁₄H₃₀ 198.

Фильтрат экстрагировали эфиром, эфирную вытяжку сушили и отгоняли эфир. Остаток перегоняли под уменьшенным давлением (15 мм):

1. 152,5—153° 4,2 г

2. 180—185° 0,79 г (14,4%)

Анализ 1-й фракции

6,700 мг вещества: 15,800 мг CO₂; 5,260 мг H₂O

Найдено %: С 64,22; Н 8,77

C₁₃H₂₂O₄. Вычислено %: С 64,46; Н 9,09

Анализ 2-й фракции

6,89 мг вещества: 16,210 мг CO₂; 5,320 мг H₂O

Найдено %: С 64,40; Н 8,64

C₂₆H₄₂O₈. Вычислено %: С 64,87; Н 8,69

Опыт конденсации 3-хлор-2,2,3-триметилбутана с малоновым эфиром проводился в описанных выше условиях. Спиртовый раствор 6,7 г хлорида был запаян в ампулу с натриймалоновым эфиром, полученным действием 1,15 г натрия в спиртовой среде на 8 г малонового эфира. В этом опыте было выделено 0,5 г октаметилгексана с т. пл. 54°. Из спирта, отогнанного от реакционной жидкости, с помощью дымящей HCl выделено 5 г 3-хлор-2,2,3-триметилбутана.

Перегонкой под уменьшенным давлением (6—8 мм) из реакционной жидкости получено 5,5 г малонового эфира (т. кип. 76° при 8 мм; $n_D^{19} = 1,4135$) и 0,6 г этантетракарбонового эфира (т. кип. 205—211° при 9 мм; т. пл. 75—76°).

5,840 мг вещества: 11,300 мг CO₂; 3,59 мг H₂O

Найдено %: С 52,77; Н 6,87

C₁₄H₂₂O₈. Вычислено %: С 52,8; Н 6,9

Опыт был повторен в среде толуола. 1,44 г натрия были измельчены в пыль и сполоснуты толуолом в колбу, в которую по частям было прилито 10 г малонового эфира. Образовавшийся раствор натриймалонового эфира был перелит в ампулу и запаян с раствором 8,37 г 3-хлор-2,2,3-триметилбутана в толуоле. В этом опыте было выделено 0,6 г октаметилгексана, 4 г 2,2,3-триметилбутена (отогнанного от реакционной жидкости с помощью дефлэгматора) и получено

обратно 6 г не вошедшего в реакцию малонового эфира. Кроме того, было выделено 0,8 г этанететракарбонового эфира.

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Бутлеров, Апп., 177, 177 (1875); Ал. Фаворский и Е. Опель, ЖРФХО, 50, 67 (1918). ² M. Coprad, C. A. Bischoff, Ann., 214, 68 (1882); R. Margburg, Апп., 294, 115 (1897). ³ L. Непгу, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 26, 93, 104, (1906). ⁴ В. М. Толстопятов, ЖРФХО, 62, 1820 (1930).