

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и В. А. ПОНОМАРЕНКО

О СИНТЕЗЕ СИММЕТРИЧНОГО ТЕТРАИЗОПРОПИЛЭТАНА

В синтезе углеводородов состава $C_{14} - C_{22}$ — тетраалкилэтана А. Д. Петровым и Е. П. Каплан (¹) с успехом были использованы методы: 1) синтеза из галоидалкилов предельных вторичных спиртов под действием металлического натрия; 2) восстановления соответственных пинаконов $R + HJ$ при 240° . Поставив задачей настоящего исследования получение тетраизопропилэтана, мы, однако, не могли воспользоваться первым методом потому, что уже синтез из бромгидрина диизобутилкарбинола давал по сравнению с синтезом, например, из бромгидрина диизоамилкарбинола резко сниженные выходы углеводорода вследствие быстрого нарастания пространственных трудностей по мере приближения боковой цепи к углероду, у которого стоит галогид. К тому же и самая возможность получения галогидгидрина диизопропилкарбинола нам представлялась проблематичной (^{2,3}). В иных случаях, при менее резко выраженных пространственных трудностях, замена в элементарноорганическом синтезе углеводородов или спиртов, Mg на Na или Li , является хорошим средством преодоления пространственных трудностей.

Как известно (⁴), изопропилбромид не дает третичного спирта с диизопропилкетонем под действием Mg , однако этот спирт образуется под действием Na и с еще более высоким выходом (порядка 19%) под действием Li . В настоящей работе мы установили, что с данным кетоном вполне аналогично изопропилбромиду ведет себя и α -нафтилбромид (в известной мере пространственно трудный, в отличие от фенила, арил, так как второе кольцо может рассматриваться как находящаяся в орто-положении и экранирующая галогид боковая цепь). Получив 600 г тетраизопропилэтандиола переработкой 6 кг диизопропилкетона, мы, однако, убедились в неудовлетворительности и путей синтеза тетраизопропилэтана через этот гликоль.

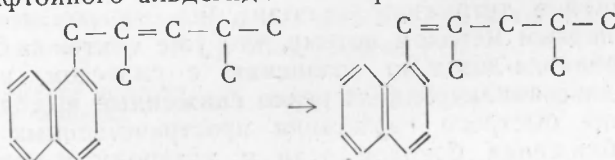
Попытка гидрирования гликоля над $P + HJ$ не удалась вследствие распада гликоля при нагреве его выше 200° . Окись же над Ni Бага под высоким давлением водорода не гидрировалась.

Был испытан и другой возможный путь перехода от гликоля к соответственному углеводороду — дегидратация гликоля. Однако желаемый диолефин здесь хотя и получился, но с ничтожным выходом порядка 4%. Основными продуктами дегидратации оказались в литературе еще не описанные: 1) окись с т. пл. $23,5^\circ$; 2) изомерный окиси пинаколиин с т. заст. $< -70^\circ$ и 3) октоизопропилдиоксан с т. пл. 118° . Тогда мы решили исследовать возможности синтеза тетраизопропилэтана через диолефин той же структуры, который может быть получен под действием на Mg хлоргидрина изопропилизопропенилкарбинола. Как известно в литературе, по Mg -органическому синтезу приводятся многочисленные примеры успешного преодоления пространственных трудностей за счет введения кратной связи в одну из компонент синтеза (⁵). Опасность на этом пути синтеза желаемых форм представляют лишь легко идущие, особенно в случае галоидалкилов аллильного

типа, их изомерные превращения ⁽⁶⁾. Однако мы надеялись на то, что в данном случае вторичный галоидалкил, может быть, и не будет изомеризоваться в первичный. Наши ожидания не оправдались. При действии хлоргидрина изопропилизопропенилкарбинола на Mg нами был получен, как это показали результаты озонирования, продукт конденсации этого вторичного гептенила с изомерным ему первичным с хорошим выходом порядка 50%.

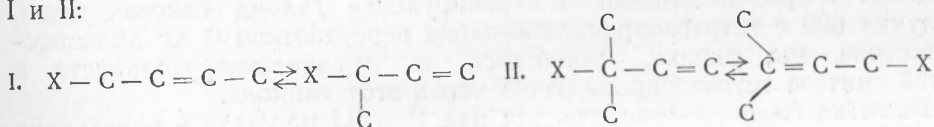
При действии же хлоргидрина изопропилизопропенилкарбинола на Mg-иодметил был получен изооктен, который после его гидрирования, по данным спектров комбинационного рассеяния света*, оказался 2,4-диметилгексаном. Таким образом, здесь уже конденсации предшествовала количественная изомеризация вторичного галогенида в первичный.

Подобная же изомеризация была установлена и при конденсации хлоргидрина изопропилизопропенилкарбинола с $MgBr\alpha-C_{10}H_7$. Здесь, кроме того, имело место и дополнительное передвижение кратной связи к кольцу (в сопряженное положение!), на что указало нам образование α -нафтольного альдегида и α -нафтольной кислоты:



Аналогичные указанным изомерные превращения вторичных непредельных галогенидов аллильного типа в первичные, но под действием теплового фактора ($t > 70^\circ$), были недавно отмечены Д. Тищенко и Б. Матвеевым ⁽⁷⁾.

Приведенные нами примеры синтеза разветвленных углеводородов с высокими выходами говорят об исключительно большой роли в устранении пространственных трудностей введения (хотя бы в один из компонентов магнийорганического синтеза) в β -положение кратной связи, которая вполне успешно конкурирует с заменой Mg на Na. Само собой разумеется, что легкая склонность непредельных галогенидов и особенно аллильного типа к изомерным превращениям обязывает определять в каждом частном случае строение получающихся углеводородов. Интересно отметить, что, в отличие от галоидалкилов I и II:



обычно вступающих в реакцию в виде равновесных смесей, изученные нами галоидалкилы реагируют преимущественно как индивидуальные соединения. Очевидно, боковые цепи у углеводородов, связанных кратной связью, затрудняют сопряженное передвижение галоида и кратной связи.

Тетраизопропилэтиленгликоль и продукты его дегидратации. Гликоль получался в условиях, описанных И. Н. Назаровым ⁽⁸⁾. Дегидратацией гликоля, взятого в количестве 300 г, смешанного с 300 г $CuSO_4$ и нагревавшегося до 150° , было получено после трех фракционирований: 1) 2 г фракции с т. кип. 71° при 2 мм ($n_D^{20} = 1,4635$; $d_4^{20} = 0,8270$); 2) 3 г кристаллов с т. пл. 118° ; 3) остальной продукт представлял собою жидкость при комнатной температуре ($n_D^{30} = 1,4646$; $d_4^{30} = 0,8909$), кристаллизовавшуюся при охлаждении до

* Определения проведены М. И. Батуевым.

0° в виде игольчатых кристаллов с т. пл. 23,5° (т. кип. 260—262°). Анализ полученных продуктов представлен в табл. 1.

Таблица 1

	Найдено %		Вычислено %		Найдено	Вычислено
	С	Н	С	Н		
Фракция 71° при 2 мм . .	86,32	13,57	для C ₁₄ H ₂₆		MR _D	
			86,53	13,47	64,79	65,92
Кристаллы с т. пл. 118° . .	79,26	13,02	для C ₂₈ H ₅₆ O ₂		Мол. вес.	
			79,18	13,29	427	424
Кристаллы с т. пл. 23,5°	79,33	13,17	для C ₁₄ H ₂₈ O		MR _D	
			79,18	13,29	65,85	66,29

Из пинакона по методике, предложенной для синтеза высокоразветвленных пинаколинов Меервейн (⁹), т. е. действием H₂SO₄ уд. веса 1,84, нами был получен пинаколин. Кроме того, этот же пинаколин был получен под действием H₂SO₄ из окиси. Свойства пинаколина (2,5-диметил-4-диизопропилгексанона-3): т. кип. 98° при 9 мм; $d_4^{20} = 0,8683$; $n_D^{20} = 1,4505$; т. заст. < -70°.

Найдено %: С 79,15; Н 13,54
C₁₄H₂₈O. Вычислено %: С 79,18; Н 13,29

В отличие от MgBrC₆H₅, реагирующего с диизопропилкетон и дающего третичный спирт (¹⁰), MgBrα-C₁₀H₇ не реагирует с этим кетоном при кипячении в эфире в течение 10 час. Тогда был приготовлен Liα-C₁₀H₇, который дал при нагревании с диизопропилкетон в эфире с выходом 20% вязкую жидкость с т. кип. 141—144° при 0,5 мм; $d_4^{20} = 1,0698$; $n_D^{20} = 1,5858$; MR_D найдено 77,74, MR_D вычислено 75,50.

Найдено %: С 84,20, 83,68; Н 9,41, 9,23
C₁₇H₂₂O. Вычислено %: С 84,24; Н 9,15.

При нагревании этого спирта в приборе Дина и Старка с CuSO₄ до 100—130° отогналась вода и был получен 2,4-диметил-3-нафтилпентен-2, т. кип. 126° при 1,5 мм; $d_4^{20} = 0,9729$; $n_D^{20} = 1,5804$.

Найдено %: С 90,23; Н 9,04
C₁₇H₂₀. Вычислено %: С 91,01; Н 8,99

Пропусканием хлора через продукт дегидратации диизопропилкарбинола был получен в количестве около 1 кг C₇H₁₃·Cl, т. кип. 44—46° при 30 мм; $d_4^{20} = 0,8950$; $n_D^{20} = 1,4390$; MR_D найдено 38,98, MR_D вычислено 38,92. А. И. Умнова (¹¹) указывает для этого хлорида т. кип. 44—45° при 30 мм; $d_4^{20} = 0,9083$. При озонировании этого хлорида в хлороформе были получены: формальдегид (димедон) и хлоркетон состава C₆ с т. кип. 74—76° при 52 мм; $n_D^{20} = 1,4333$.

Найдено (по Степанову) %: Cl 24,27
C₆H₁₁·ClO. Вычислено %: Cl 26,34

Из хлоркетона был получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 114°.

Найдено %: N 17,70
C₁₂H₁₅N₄O₄Cl. Вычислено %: N 17,80

На основании данных озонирования хлорид является вторичным галогенидом — 2,4-диметил-3-хлорпентеном-1.

2,5,7-триметил-3-изопропилоктадиен-1,5. Углеводород был получен по Яворскому приливанием к Mg в эфире указанного выше хлорида, т. кип. 70—71° при 2 мм; $d_4^{20} = 0,7841$; $n_D^{20} = 1,4486$; MR_D найдено 66,43, MR вычислено 65,92.

Найдено %: С 86,24; Н 13,54
 $C_{14}H_{26}$. Вычислено %: С 86,53; Н 13,47

При озонировании этого диолефина в хлороформе были идентифицированы муравьиная и изомасляная кислоты и diketон состава C_9 . Из diketона был получен ди-2,4-динитрофенилгидразон, который после двух перекристаллизаций из диоксана плавился при 246—247° с разложением. Анализ перекристаллизованного продукта:

Найдено %: N 22,18
 $C_{21}H_{24}N_8O_8$. Вычислено %: N 21,7

Муравьиная кислота определена каломельным методом. Изомасляная кислота определена через амид с т. пл. 123,5—125°.

2,5,7-триметил-3-изопропилоктан был получен в количестве 12 г, т. кип. 84° при 5 мм; $d_4^{20} = 0,7752$; $n_D^{20} = 1,4310$; MR_D вычислено 66,85, MR_D найдено 67,05.

Найдено %: С 84,74; Н 15,29
 $C_{14}H_{30}$. Вычислено %: С 84,75; Н 15,25

Реакция между α - $MgBrC_{10}H_7$ и 3-хлор-2,4-диметилпентен-1. 3-хлор-2,4-диметилпентен-1 (44,2 г) приливался к α - $MgBrC_{10}H_7$, приготовленному из 69 г $Br\alpha$ -нафтила и 8,2 г Mg в 230 см³ абсолютного эфира. Реакционная смесь нагревалась 20 час. на водяной бане. После двух разгонок под вакуумом получен углеводород с т. кип. 130—132° (15,4 г) при 1,5 мм; $d_4^{20} = 0,9625$; $n_D^{20} = 1,5735$; MR_D найдено 77,03, MR_D вычислено 73,50.

Найдено %: С 90,99; Н 8,98
 $C_{17}H_{20}$. Вычислено %: С 91,01; Н 8,99

8,3 г углеводорода были проозонированы, озонид разложен 5% H_2O_2 . Из нейтральных продуктов выделен α -нафтойный альдегид. Семикарбазон 217° (из спирта) (в литературе (12-13) 219°).

Найдено %: N 19,84, 20,26, 20,27
 $C_{12}H_{11}N_2O$. Вычислено %: N 19,71

2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 254—255° (из диоксана) (в литературе (12) 254°).

Найдено %: N 16,49, 16,62
 $C_{17}H_{12}N_4O_4$. Вычислено %: N 16,66

Из кислых продуктов найдены: 1) муравьиная кислота 0,23 г, 2) α -нафтойная кислота 0,24 г, кристаллы. Перекристаллизованная из водной уксусной кислоты и просублимированная плавилась при 155—157° (в литературе (13) 161°).

Таким образом, полученный углеводород представляет 1- α -нафтил-2,4-диметилпентен-1, возможно, с примесью 3- α -нафтил-2,4-диметилпентена-1.

Поступило
31 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров и Е. П. Каплан, ЖОХ, 12, 99 (1942); Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 539 (1949). ² Fr. Whitmore, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 2265 (1938). ³ M. Tuot, Bull. Soc. Chim. France, (5), 13, 363 (1946). ⁴ W. G. Joung and J. D. Roberts, Journ. Am. Chem. Soc., 66, 1444 (1944). ⁵ А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, 1947, стр. 51. ⁶ А. Н. Пудовик и Г. И. Винокурова, ЖОХ, 19, 1882 (1949); А. Н. Пудовик и Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 246 (1949). ⁷ Д. Тищенко и Б. Матвеев, ЖОХ, 20, 896 (1950). ⁸ И. Н. Назаров, ДАН, 4, 290 (1934). ⁹ H. Meerwein, Lieb. Ann., 419, 121 (1919). ¹⁰ Murat et Amoureux, Bull. Soc. Chim. Fr., (4), 15, 161 (1914). ¹¹ А. И. Умнова, ЖРФХО, 42, 1532 (1910). ¹² H. W. Coles and M. L. Dodds, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 854 (1938). ¹³ J. Heilbron and H. Bunbarry, Dictionary of Organic Compounds, 3, 1946.