

ХИМИЯ

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 $P + HJ$ при 240° . Поставив задачей настоящего исследования получение тетраизопропилэтана, мы, однако, не могли воспользоваться первым методом потому, что уже синтез из бромгидрина дизобутилкарбинола давал по сравнению с синтезом, например, из бромгидрина дизоамилкарбинола резко сниженные выходы углеводорода вследствие быстрого нарастания пространственных трудностей по мере приближения боковой цепи к углероду, у которого стоит галоид. К тому же и самая возможность получения галоидгидрина дизопропилкарбинола нам представлялась проблематичной (2,3). В иных случаях, при менее резко выраженных пространственных трудностях, замена в элементоорганическом синтезе углеводородов или спиртов, Mg на Na или Li , является хорошим средством преодоления пространственных трудностей.

Как известно (4), изопропилбромид не дает третичного спирта с дизопропилкетоном 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 галоид боковая цепь). Получив 600 г тетраизопропилэтандиола переработкой 6 кг дизопропилкетона, мы, однако, убедились в неудовлетворительности и путей синтеза тетраизопропилэтана через этот гликоль.

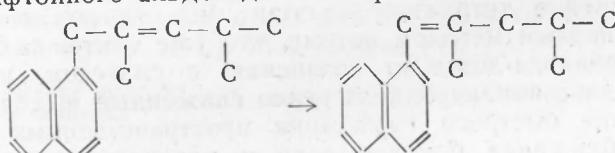
Попытка гидрирования гликоля над $P + HJ$ не удалась вследствие распада гликоля при нагреве его выше 200° . Окись же над Ni Бага под высоким давлением водорода не гидрировалась.

Был испытан и другой возможный путь перехода от гликоля к соответственному углеводороду — дегидратация тликоля. 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 пинаколин 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 изопропилизопропенилкарбинала на Mg нами был получен, как это показали результаты озонирования, продукт конденсации этого вторичного гептенила с изомерным ему первичным с хорошим выходом порядка 50%.

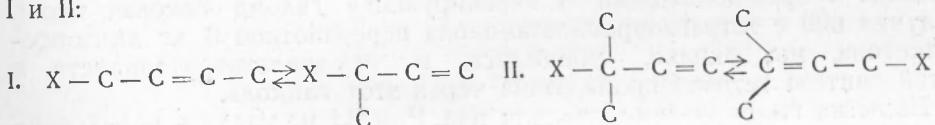
При действии же хлоргидрина изопропилизопропенилкарбинала на Mg-иодметил был получен изооктен, который после его гидрирования, по данным спектров комбинационного рассеяния света*, оказался 2,4-диметилгексаном. Таким образом, здесь уже конденсации предшествовала количественная изомеризация вторичного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

Подобная же изомеризация была установлена и при конденсации хлоргидрина изопропилизопропенилкарбинала 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 обра- зование α -нафтойного альдегида и α -нафтойной 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 устраниении 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 углеродов, 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) остальнойной продукт представлял собою жидкость при комнатной температуре ($n_D^{20} = 1,4646$; $d_4^{20} = 0,8909$), 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
	C	H	C	H		
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 H_2SO_4 уд. веса 1,84, нами был получен пинаколин. Кроме того, этот же пинаколин был получен под действием H_2SO_4 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 %: C 79,15; H 13,54
 $C_{14}H_{28}O$. Вычислено %: C 79,18; H 13,29

В отличие от $MgBrC_6H_5$, реагирующего с диизопропилкетоном и дающего третичный спирт (10), $MgBr\alpha-C_{10}H_7$ не реагирует с этим кетоном при кипячении в эфире в течение 10 час. Тогда был приготовлен $Li\alpha-C_{10}H_7$, который дал при нагревании с диизопропилкетоном 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 %: C 84,20, 83,68; H 9,41, 9,23
 $C_{17}H_{22}O$. Вычислено %: C 84,24; H 9,15

При нагревании этого спирта в приборе Дина и Старка с $CuSO_4$ 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 %: C 90,23; H 9,04
 $C_{17}H_{20}$. Вычислено %: C 91,01; H 8,99

Пропусканием хлора через продукт дегидратации диизопропилкарбинала был получен в количестве около 1 кг $C_6H_{13}\cdot Cl$, 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 C_6 с т. кип. 74—76° при 52 мм; $n_D^{20} = 1,4333$.

Найдено (по Степанову) %: Cl 24,27
 $C_6H_{11}\cdot ClO$. Вычислено %: Cl 26,34

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

Найдено %: N 17,70
 $C_{12}H_{13}N_4O_4Cl$. 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
 $C_{14}H_{28}$. Вычислено %: С 86,53; Н 13,47

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

Найдено %: Н 22,18
 $C_{21}H_{24}N_8O_8$. Вычислено %: Н 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 -MgBr $C_{10}H_7$ и 3-хлор-2,4-диметилпентеном-1, 3-хлор-2,4-диметилпентен-1 (44,2 г) приливался к α -MgBr $C_{10}H_7$, приготовленному из 69 г Br α -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 %: Н 19,84, 20,26, 20,27
 $C_{12}H_{11}N_2O$. Вычислено %: Н 19,71

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

Найдено %: Н 16,49, 16,62
 $C_{17}H_{12}N_4O_4$. Вычислено %: Н 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. Young 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. Пудовкин и Г. И. Винокурова, ЖОХ, **19**, 1882 (1949); А. Н. Пудовкин 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 Н. Meegewein, Lieb. Ann., **419**, 121 (1919). ¹⁰ Migrat et Amougeaux, Bull. Soc. Chim. Fr., (4), **15**, 161 (1914). ¹¹ А. И. Умнова, ЖРФХО, **42**, 1532 (1910). ¹² H. W. Colles and M. L. Dodds, Journ. Am. Chem. Soc., **60**, 854 (1938). ¹³ J. Heilbron and H. Willbargy, Dictionary of Organic Compounds, **3**, 1946.