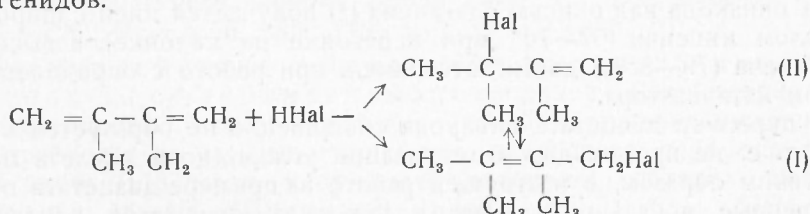


Р. Я. ЛЕВИНА, А. А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ и Р. В. ИТЕНБЕРГ

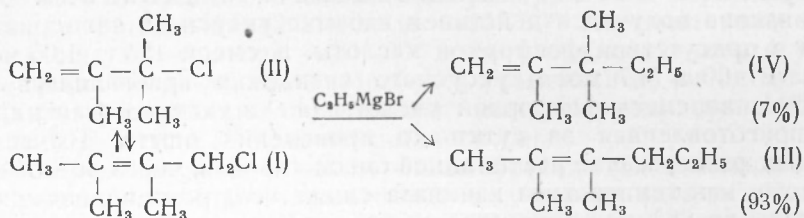
СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ. 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕН-1,3 В СИНТЕЗЕ 2,3-ДИМЕТИЛАЛКЕНОВ-2 И 2,3-ДИМЕТИЛАЛКАНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 IX 1950)

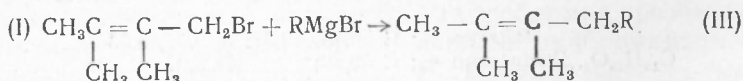
В настоящей работе описан простой общий метод синтеза малоизученных и сравнительно трудно доступных углеводородов изо строения: 2,3-диметилалкенов и 2,3-диметилалканов; метод основан на реакции между магнийорганическими соединениями и гидробромидом или гидроклоридом 2,3-диметилбутадиена-1,3. Эти неопределенные галогениды существуют в двух формах, способных к взаимной аллильной перегруппировке,—в форме первичного (I) и третичного (II) галогенидов:



Наше исследование показало, что даже в условиях, способствующих устойчивости третичной формы (II) гидроклорида при его получении (охлаждение до -15 — -20° и недостаток хлористого водорода ⁽¹⁾) и дальнейшей реакции с этилмагнийбромидом (охлаждение до -20 — -30°), основным продуктом реакции (93%) являлся алкен, возникающий за счет первичной формы гидроклорида (I),—2,3-диметилгексен-2 (III), что было установлено с помощью спектра комбинационного рассеяния:



Получение других 2,3-диметилалкенов-2 (2,3-диметилгептена-2, 2,3-диметилоктена-2 и 2,3,6-триметилгептена-2) осуществлялось с помощью гидробромид 2,3-диметилбутадиена:



где $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, C_4H_9 , $i\text{-C}_4\text{H}_9$.

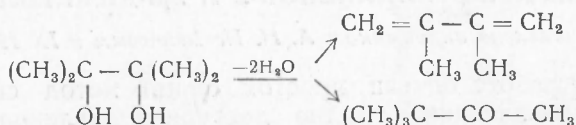
Выход алкенов (III) составлял 43—46% от теоретического *. Второй

* В двух описанных в литературе примерах изучавшейся нами реакции ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ⁽²⁾ и $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ⁽³⁾) основными продуктами ее являлись также углеводороды, возникавшие за счет первичной формы гидрогалогенида (I).

возможный продукт каждой реакции — алкен-1 с четвертичным атомом углерода ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{R}$, IV), резко отличающийся по своим константам от 2,3-диметилалкена-2 и легко отделявшийся от него перегонкой, образовывался в незначительных количествах (1—2% от теоретического).

Гидрированием синтезированных алкенов были получены 2,3-диметилгексан, 2,3-диметилгептан, 2,3-диметилоктан и 2,3,6-триметилгептан.

Применяемый в настоящее время метод получения 2,3-диметилбутадиена-1,3 — дегидратация пинакона (над окисью алюминия⁽⁴⁾ или с помощью бромистоводородной кислоты⁽⁵⁾, иода⁽⁶⁾, сульфокислоты⁽⁷⁾, серной кислоты⁽⁸⁾ и др.) — осложняется, как известно, побочной реакцией — пинаколиновой перегруппировкой:



В настоящей работе предложен иной метод получения 2,3-диметилбутадиена-1,3 из пинакона, а именно, пиролиз диацетата пинакона*. Этот метод приводит к получению с высоким выходом (84% от теоретического) чистого 2,3-диметилбутадиена, перегоняющегося в точке (68,6°) на колонке в 25 теоретических тарелок, тогда как при дегидратации пинакона над окисью алюминия⁽⁴⁾ получается диен с широким интервалом кипения (67—70° при перегонке на колонке), а высокий выход диена (79—85%) достигается лишь при работе с определенным образцом катализатора.

При пиролизе диацетата пинакона совершенно не образуется пинаколина, т. е. не происходит изомеризации углеродного скелета молекулы. Таким образом, в настоящей работе на примере диацетата пинакона впервые показано, что метод пиролиза диацетатов исключает возможность пинаколиновой перегруппировки при получении диеновых углеводородов из пинаконов; до сих пор метод пиролиза ацетатов применялся с целью предотвращения ретропинаколиновой перегруппировки при получении непредельных углеводородов из спиртов.

Экспериментальная часть

Получение диацетата и моноацетата пинакона. Диацетат пинакона получался действием избытка уксусного ангидрида на пинакон в присутствии фосфорной кислоты. К смеси 125 г (1,05 моля) пинакона и 460 г (4,7 моля) уксусного ангидрида прибавлялась при перемешивании смесь фосфорной кислоты (4 г) и уксусного ангидрида (36 г), приготовленная за сутки до проведения опыта. Тотчас же начиналось разогревание реакционной смеси (до 50°); через 40—50 мин. (после того, как температура начинала снижаться) реакционная смесь нагревалась до 65°, перемешивалась при этой температуре в течение 8 час. и выливалась затем в воду. Водный раствор насыщался содой; выделившийся диацетат, промытый водой и высушенный на воздухе, плавился при 65—65,2° (из петролейного эфира). Выход 65% от теоретического.

Найдено %: С 59,48, 59,37; Н 9,07, 8,93
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено %: С 59,38; Н 8,97

В литературе описано получение диацетата (т. пл. 65°) с выходом в 5 и 14% от теоретического действием на пинакон уксусной кислоты⁽¹⁰⁾ или уксусного ангидрида⁽⁹⁾.

* Эта реакция изучается нами сейчас в применении к пинаконам с одним или двумя циклическими радикалами, а также к 1,4-диолам.

Ацелирование пинакона стехиометрическим количеством уксусного ангидрида — 2 моля ангидрида на 1 моль пинакона (по методике, описанной В. И. Исагулянцом ⁽¹¹⁾ для ацелирования алифатических спиртов) привело к получению вещества, которое, судя по его молекулярной рефракции и способности превращаться при дальнейшем ацелировании в диацетат пинакона, являлось моноацетатом пинакона (выход 75% от теоретического; в литературе не описан); т. кип. 81—82° (16 мм); $n_D^{20} = 1,4340$, $d_4^{20} = 0,9962$. $MR_D = 41,91$. $C_8H_{16}O_3$. Вычислено $MR_D = 42,32$.

Пиролиз диацетата пинакона. Пиролиз проводился при 420—430°; 47 г диацетата перегонялись (за 45 мин.) в токе азота в трубку пирекс (диаметр 1,5 см), заполненную на 70 см стеклянной ватой. Пиролизат собирался в двух приемниках, охлаждавшихся до —15° и до —30°, отмывался от уксусной кислоты, высушивался хлористым кальцием и перегонялся с дефлегматором. При 68,5—69° переходил в 2,3-диметилбутadiен-1,3 ($n_D^{20} = 1,4390$); выход 84% от теоретического. Фракция, отвечающая пинаколину (т. кип. 104—105°), отсутствовала. При перегонке на колонке в 25 теоретических тарелок полученный 2,3-диметилбутadiен-1,3 нацело выкипал при 68,6° (762 мм) и обладал следующими константами: т. кип. 68,6° (762 мм); $n_D^{20} = 1,4390$; $d_4^{20} = 0,7262$. $MR_D = 29,66$. C_6H_{10} . Вычислено $MR_D = 28,97$; $EM_D = 0,69$. Литературные данные: т. кип. 69,5—70° (772 мм); $n_D^{20} = 1,4377$, $d_4^{20} = 0,7262$ ⁽⁸⁾; т. кип. 68,7° (765 мм), $n_D^{20} = 1,4390$ ⁽¹²⁾.

Взаимодействие гидрогалогенидов 2,3-диметилбутadiена-1,3 с алкилмагниевыми бромидами. Гидрохлорид 2,3-диметилбутadiена-1,3, полученный при —15—20° и при введении меньшего, чем требуется по расчету, количества хлористого водорода (на 0,25 моля диена 0,18 моля хлористого водорода), обладал константами: т. кип. 43—45° (120 мм); $n_D^{20} = 1,4403$; $d_4^{20} = 0,9031$. $MR_D = 34,63$. $C_6H_{11}Cl$. Вычислено $MR_D = 34,31$.

	Найдено %: Cl 29,82, 29,66
$C_6H_{11}Cl$	Вычислено %: Cl 29,90

Гидрохлорид, полученный из 28,5 г диена (привес хлористого водорода 9 г), непосредственно после его получения разбавлялся абсолютным эфиром (1:1), охлаждался до —60° и вводился в течение 30—40 мин. в реакцию с этилмагниевым бромидом при перемешивании и охлаждении реакционной смеси до —20—30°. Перемешивание продолжалось еще 2,5 часа при —20—30° и на следующий день 4 часа при нагревании. После обычной обработки реакционной смеси и отгонки эфира продукт реакции перегонялся (над натрием) при 117—121,5° (выход 12,5 г, т. е. 45% от теоретического).

Исследование этой углеводородной фракции методом комбинационного рассеяния света * показало, что в состав ее входит в основном (93%) 2,3-диметилгексен-2 ($\omega \sim 1670$ см⁻¹) и небольшое количество (7%) 2,3,3-триметилпентен-1.

Гидробромид 2,3-диметилбутadiена-1,3 получался присоединением к диену стехиометрического количества бромистого водорода. Непосредственно после его получения гидробромид разбавлялся эфиром (1:1) и вводился в реакцию с алкилмагниевыми бромидами — пропил-, бутил- и изобутилмагниевым. В каждом случае гидробромид получался из 25 г (0,3 моля) диена, а магниевое органическое соединение — из 0,5 моля алкилбромида и 12 г магния. Реакции проводились в условиях, описанных выше для реакции с гидрохлоридом

* Выражаем благодарность Е. Г. Трещовой за произведенное ею оптическое исследование.

2,3-диметилбутадиена-1,3*. Полученные 2,3-диметилалкены перегонялись над натрием на колонке в 40 теоретических тарелок (выход 43—46% от теоретического) (см. табл. 1).

Таблица 1

Константы алкенов общего строения $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\text{R}$

R	А л к е н	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	
					найд.	выч.
C_2H_5	2,3-диметилгексен-2	121—121,5° (763 мм)	1,4272	0,7404	38,93	38,68
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	2,3-диметилгептен-2	145,3—145,4° (769 мм)	1,4316	0,7523	43,41	43,29
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	2,3-диметилоктен-2	169,1—169,2° (760 мм)	1,4355	0,7609	48,14	47,91
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	2,3,6-триметилгептен-2	161,1—162,2° (763 мм)	1,4333	0,7561	48,21	47,91

Гидрированием 2,3-диметилалкенов-2 над платинированным углем при 160—170° были получены соответствующие алканы, которые перегонялись на колонке в 25 теоретических тарелок (см. табл. 2).

Таблица 2

Константы алканов общей формулы $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$

R	А л к а н	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	
					найд.	выч.
C_2H_5	2,3-диметилгексан	115—115,3° (758 мм)	1,4012	0,7120	38,96	39,14
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	2,3-диметилгептан	140° (760 мм)	1,4087	0,7258	43,66	43,76
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	2,3-диметилоктан	164,4—164,6° (764 мм)	1,4152	0,7377	48,32	48,38
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	2,3,6-триметилгептан	155—155,3° (764 мм)	1,4137	0,7360	48,28	48,38

2,3,6-триметилгептен-2 и 2,3,6-триметилгептан не описаны в периодической литературе, константы их приведены лишь в справочнике ⁽¹³⁾ со ссылкой на неопубликованную работу. Для 2,3-диметилоктана в литературе ⁽¹⁴⁾ приведены лишь вычисленные константы, совпадающие с полученными нами; для 2,3-диметилгексена-2, 2,3-диметилгептена-2 и 2,3-диметилоктена-2 приведены ⁽¹³⁻¹⁶⁾ сильно различающиеся, а для 2,3-диметилгептана ⁽¹⁷⁾ неполные константы.

Поступило
2 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Ultee, Journ. Chem. Soc., 1948, 530. ² L. Claisen, Journ. prakt. Chem., 105, 65 (1922/23). ³ F. Howard et al., Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 38, 635 (1947). ⁴ Organic Syntheses, 22, 40 (1942). ⁵ Organic Syntheses, 22, 39 (1942). ⁶ H. Hibbert, Journ. Am. Chem. Soc., 37, 1748 (1915). ⁷ И. И. Остроумовский, ЖРХО, 47, 1971 (1915). ⁸ И. Л. Кондаков, Journ. prakt. Chem., (2), 62, 170 (1900). ⁹ F. Couturier, Bull. Soc. Chim., (3), 4, 31 (1890); Ann. Chim., (6), 26, 433 (1892). ¹⁰ H. A. Меншуткин, Бер., 13, II, 1812 (1880). ¹¹ В. И. Исагулянц, Синтетические душистые вещества, 1936, стр. 320. ¹² M. Dolliver et al., Journ. Am. Chem. Soc., 59, 837 (1937). ¹³ M. Doss, Phys. Const. of the Princ. Hydrocarbons, 1943. ¹⁴ A. Francis, Ind. Eng. Chem., 33, 554 (1941). ¹⁵ И. Н. Назаров, ЖОХ, 7, 702 (1937). ¹⁶ F. Whitmore and W. Evers, Journ. Am. Chem. Soc., 55, 812 (1933). ¹⁷ F. Whitmore and H. Southgat, ibid., 60, 2571 (1938).

* Первые порции гидробромида прибавлялись для начала реакции при комнатной температуре.