

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, Е. И. ЭРЗЮТОВА
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ СОСТАВА $C_{10}-C_{11}$ С ДВУМЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ АТОМАМИ

Из углеводородов с двумя четвертичными углеродными атомами особый интерес представляют те изомеры, у которых четвертичные атомы углерода находятся рядом.

Из числа 18 изомерных октанов имеется только один углеводород с двумя четвертичными углеродными атомами — это гексаметилэтан (¹) (т. пл. 101°, т. кип. 106,5°); среди 35 нонанов тоже один — 2,2,3,3-тетраметилпентан (²) (т. пл. — 10,04°, т. кип. 140,2°); среди 75 изомерных деканов — четыре, из них получены: 2,2,3,3-тетраметилгексан (т. кип. 160,3°, т. застыв. — 54,03°), 2,2,3,3,4-пентаметилпентан (т. кип. 166,05°, т. застыв. — 36,49°), 3,3,4,4-тетраметилгексан (т. кип. 170° (²)), и среди 159 ундеканов возможно существование уже десяти углеводородов с двумя рядом стоящими четвертичными углеродными атомами. Не все интересующие нас изомерные деканы и ундеканы синтезированы, а между тем некоторые из них представляют практический интерес.

Более полное изучение свойств подобных углеводородов затруднено малой их доступностью, определяющейся трудностью их синтеза и низкими выходами.

С целью синтеза некоторых из указанных углеводородов мы изучили взаимодействие галоидгидринов третичных спиртов, уже содержащих в молекуле четвертичные углеродные атомы, с соответствующими магниорганическими соединениями. Выяснилось, что основной трудностью синтеза является большая инертность 2-хлор-2,3,3-триметилбутана и 3-хлор-3,4,4-триметилпентана, а также легкое отщепление HCl от этих галоидгидринов в реакции Гриньяра — Вюрца.

Проведенные нами опыты показали, что 2-хлор-2,3,3-триметилбутан образует очень мало магниорганического соединения.

Из работ Говарда с сотр. (²) известно, что при взаимодействии 2-хлор-2,3,3-триметилбутана с этилмагнийхлоридом выход 2,2,3,3-тетраметилпентана достигает 19%, а при взаимодействии того же галоидгидрида с изопропилмагнийхлоридом выход 2,2,3,3,4-пентаметилпентана только 4% (длительность реакции 2 недели при комнатной температуре).

Этими же авторами показано, что при действии 3-хлор-2,2,3,4-тетраметилпентана и метилмагнийбромида в эфирном растворе в течение 3 недель при 15—22° образуется лишь 4,7% 2,2,3,3,4-пентаметилпентана, кипящего при 158—167°, что говорит о получении авторами смеси углеводородов, но не индивидуального 2,2,3,3,4-триметилпентана, в силу имевшей место в процессе реакций изомеризации 3-хлор-2,2,3,4-тетраметилпентана.

Из многих особенностей, свойственных углеводородам с двумя рядом стоящими углеродными атомами, следует отметить их наивысшие среди других изомеров удельные веса и коэффициенты преломления, а также их легкую испаряемость

2,2,3-триметил-3-этилпентан получен нами по реакции Гриньяра — Вюрца взаимодействием 3-хлор-3,4,4-триметилпентана и этилмагнийбромида в течение 10 суток, выход 8%. 3-хлор-3,4,4-триметилпентан был синтезирован действием HCl непосредственно на магниевый алкогольат, полученный действием пинаколина на этилмагнийбромид в среде эфира.

Однако и в этом случае, аналогично случаю, описанному Брауном (3), не исключена возможность частичной изомеризации этого галоидгидрина в 2-хлор-2,3,3-триметилпентана, приводящая к образованию небольшого количества 3,3,4,4-тетраметилгексана (т. кип. 170°) наряду с основным продуктом реакции Гриньяра — Вюрца — 2,2,3-триметил-3-этилпентаном, константы которого следующие: т. кип. 168,2—168,5° при 740,5 мм; d_4^{20} 0,7818; n_D^{20} 1,4420; т. заст.: при —42° начинают выпадать мелкие кристаллы, а при —42,5° вся масса застывает в виде стекла в смеси с мелкими кристаллами; MR_D найдено 48,15, вычислено 48,38; выход 8%.

Найдено %: Н 15,66, 15,87; С 84, 53, 84,89
C₁₀H₂₂. Вычислено %: Н 15,60; С 84,40

2,2,3,3-тетраметилгептан получен действием 2-хлор-2,3,3-триметилбутана на *n*-бутилмагнийбромид при комнатной температуре в течение 12 суток, выход 4%. Константы: т. кип. 179,2—180°; d_4^{20} 0,7681; n_D^{20} 1,4280; т. застыв. ниже —73°; MR_D найдено 52,92, вычислено 52,35.

Найдено %: Н 15,58, 15,59; С 84,49,84,43
C₁₁H₂₄. Вычислено %: Н 15,45; С 84,55

2,2,3,3,5-пентаметилгексан получен действием 2-хлор-2,3,3-триметилбутана на изобутилмагнийбромид при комнатной температуре в течение 20 дней, выход 2,5%. Константы: т. кип. 172—174°; d_4^{20} 0,7615; n_D^{20} 1,4252; MR_D найдено 52,99, вычислено 52,35; т. застыв. ниже —73°.

Найдено %: Н 15,27, 15,43; С 84,46, 84,64
C₁₁H₂₄. Вычислено %: Н 15,45; С 84,55

2,2,3,3-тетраметилгексен-5. Для выяснения влияния двойной связи, находящейся в β-положении в галоидалкиле, была проведена реакция аллилмагнийбромида с 2-хлор-2,3,3-триметилбутаном. Реакция протекала 2 недели при комнатной температуре, выход 4,5%. Константы 2,2,3,3-тетраметилгексена-5: т. кип. 157,5—158,5°; d_4^{20} 0,7711; n_D^{20} 1,4308; MR_D вычислено 47,91, найдено 47,07.

Найдено %: Н 14,39, 14,40; С 85,57,85,28
C₁₀H₂₀. Вычислено %: Н 14,38; С 85,61

Олефин был окислен 1% раствором KMnO₄ и была выделена 2,2,3,3-тетраметилпентановая кислота, охарактеризованная по ее т. пл. —66,5° (литературные данные: т. пл. —66—67° (4)) и анализом ее серебряной соли (40,41% Ag).

Следует отметить, что с увеличением молекулярного веса третичного галоидгидрина в реакции Гриньяра — Вюрца с аллилгалогенидами выхода углеводородов резко уменьшаются.

Так, по данным Уитмора и Гомейера (5), синтез 2,2-диметилпенте-

на-4 из третичного бутилмагнийхлорида и аллилбромиде протекает с выходом в 85%, а синтез 4,4-диметилгексена-1 из третичного амилмагнийхлорида и хлористого аллила с выходом лишь 31—34% (по данным (6)). В нашем случае синтез 2,2,3,3-тетраметилгексена-5 из 2-хлор-2,3,3-триметилбутана и аллилмагнийхлорида протекает с выходом только 4,5%.

Малая реакционная способность 2-хлор-2,3,3-триметилбутана обуславливается его большими пространственными трудностями, определяемыми наличием в данном галоидгидрине двух рядом находящихся четвертичных углеродных атомов.

В ы в о д ы

1. Показана сравнительно малая реакционная способность 2-хлор-2,3,3-триметилбутана и 3-хлор-3,4,4-триметилпентана при синтезе по Гриньяру — Вюрцу углеводородов с двумя четвертичными углеродными атомами.

2. Синтезированы и охарактеризованы 2,2,3-триметил-3-этилпентан, 2,2,3,3-тетраметилпентан, 2,2,3,3,5-пентаметилгексан и 2,2,3,3-тетраметилгексен-5.

3. На примере синтеза 2,2,3,3-тетраметилгексена-5 показано, что применение галоидалкила с двойной связью в β -положении не влияет на повышение выходов углеводородов, содержащих два рядом находящихся четвертичных углеродных атома.

Поступило
24 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ V. Henry, C. R., 142, 1075 (1906). ² F. L. Howard, T. W. Mears, A. Fookson, P. Pomerantz and D. B. Books, J. Res. NBC, 38, 365 (1947). ³ H. C. Brown and B. S. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., 273, 3, 1317 (1851). ⁴ F. C. Whitmore R. E. Marker and L. Plambesk, *ibid.*, 63, 1626 (1951). ⁵ F. Whitmore and H. Meyer, *ibid.*, 55, 4555 (1933). ⁶ Б. А. Казанский и А. Л. Либерман, Синтезы органических соединений, Сborn. № 1 ИОХ АН СССР, 1950, стр. 58.