

Соединение 4, кипящее при 40° (3 мм), имело приятный запах, выход его составлял 20% (считая на вступивший в реакцию диметилвинилкарбинол). n_D^{16} 1,4399; n_D^{16} 1,4503; d_4^{16} 0,8332. Найдено MR_α 48,74; MR_β 49,69. Для $C_{10}H_{18}O$ χ_{22} вычислено MR_α 48,797, MR_β 49,747. Найдено M 151,6. Для $C_{10}H_{18}O$ вычислено M 154,22.

Найдено: % С 77,64; 77,61; Н 11,52; 11,61
 $C_{10}H_{18}O$. Вычислено: % С 77,87; Н 11, 76

При определении гидроксила по Терентьеву — Щербаковой был получен отрицательный результат. Реакция с семикарбазидом была также отрицательной. При снятии спектра поглощения в ультрафиолете на спектрофотометре СП-22 метод кюветы переменной толщины было установлено, что данное соединение не имеет максимума, характерного для карбонильной группы (2800—3000 Å).

Бромное число найдено 312; вычислено 319,66. Продукт был проозонирован в растворе хлороформа при —70°. Озонирование прекращено после поглощения теоретического количества озона. Озонид разлагался водой.

Из нейтральных продуктов выделен формальдегид, давший с димедоном кристаллическое соединение (т. пл. 188—189°). Нейтральные продукты добавочно окислены перекисью водорода, после чего был выделен ацетон и охарактеризован в виде его 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 126°). Из кислых продуктов удалось количественно выделить только муравьиную кислоту. На основании результатов озонирования нельзя было сделать никаких определенных выводов о строении полученного нами соединения, если допустить даже, что озонирование его и разложение озонида происходит по схеме, данной Я. Н. Слободиним⁽⁵⁾ для веществ, имеющих в своем составе аллильную группировку.

Нами были сняты спектры комбинационного рассеяния света исследуемого соединения при экспозиции в 1,5 часа и щели 0,01 мм. В качестве возбуждающей линии взята синяя ($\lambda = 22938 \text{ см}^{-1}$). Получены следующие частоты в см^{-1} (интенсивности оценены визуально и относительные величины их приведены в скобках): 300 (2); 454 (1); 437 (5); 822 (2); 883 (3); 926 (4); 1044 (2); 1116 (0,5); 1154 (0,5); 1239 (1); 1247 (0,25); 1294 (3); 1325 (2); 1379 (6); 1413 (1,5); 1446 (3); 1640 (4); 1675 (6); 2793 (7); 2866 (1); 2923 (1); 2993 (1); 3046 (0,5); 3138 (0,25).

Из работ^(6,7) известно, что частота 1675 см^{-1} характерна для вторично-третичной двойной связи, частота 1640 см^{-1} — для первично-вторичной двойной связи и 1413 см^{-1} — для конечной метиленовой группы. Поэтому на основании предыдущих результатов и исследования спектра комбинационного рассеяния можно было признать, что соединение 4 является γ,γ -диметилаллиловым эфиром 2-метил-3-бутен-2-ола (II).

Особый интерес представляет каталитическое гидрирование полученных непредельных эфиров в присутствии платиновой черни при комнатной температуре и атмосферном давлении. В этих условиях происходит расщепление простой эфирной связи с образованием соответствующих амиловых спиртов и предельного углеводорода, изопентана. Расщепление простой эфирной связи в подобных условиях описано лишь в одной работе⁽⁸⁾, в которой авторам удалось расщепить эфирную связь простых эфиров с фенильными радикалами при гидрировании над окисью платины в ледяной уксусной кислоте.

Эфир II был прогидрирован нами каталитически в присутствии платиновой черни в растворе абсолютного этилового эфира, причем на 1 мол. взятого эфира поглотилось 3 мол. водорода. В результате

гидрирования была получена смесь, разделенная путем дробной перегонки в колонке.

Из первой фракции после промывания ее конц. соляной кислотой (для удаления эфира) было выделено соединение с т. кип. 30—31°; n_D^{17} 1,3540; d_4^{17} 0,6193. Найдено MR_D 25,31. Для C_5H_{12} вычислено MR_D 25,29. Найдено M 67,2. Для C_5H_{12} вычислено M 72,1. Данные отвечали таковым для изопентана.

Из высекающей жидкости было выделено еще две фракции, первая с т. кип. 101—102° и вторая с т. кип. 131—132°.

Жидкость с т. кип. 101—102° имела следующие константы: n_D^{14} 1,4055; d_4^{14} 0,8062. Найдено MR_D 26,81. Для $C_5H_{12}O$ вычислено MR_D 26,815. Количество активного водорода (по Терентьеву—Щербаковой) найдено 0,97. Все эти данные отвечали таковым для третичного амилового спирта, амиленгидрата.

Жидкость с т. кип. 131—132° имела следующие константы: n_D^{17} 1,4080; d_4^{17} 0,8132. Количество активного водорода найдено 1,00. α -нафтилуретан имел т. пл. 67—68°. Полученные данные отвечали таковым для первичного изоамилового спирта.

Соединение 5 имело довольно резкий запах. Выход 9% на вступивший в реакцию диметилвинилкарбинол. n_D^{16} 1,4500; n_D^{18} 1,4437; d_4^{16} 0,8380. Найдено MR_D 49,29; MR_α 48,89. Вычислено для $C_{10}H_{18}O < \overline{C}_2$ MR_D 49,26; MR_α 48,79. Найдено M 153,5. Для $C_{10}H_{18}O$ вычислено M 154,22.

Найдено %: С 77,70; Н 11,57
С₁₀Н₁₈О. Вычислено %: С 77,87; Н 11,76

При определении гидроксила по Терентьеву—Щербаковой был получен отрицательный результат. Вещество было прогидрировано каталитически в присутствии платиновой черни в абсолютном эфире. На 1 мол. соединения поглотилось немного более 3 мол. водорода. В результате гидрирования была получена смесь, из которой выделены и охарактеризованы следующие соединения: изопентан, первичный изоамиловый спирт, давший α -нафтилуретан с т. пл. 67—68°, и диизоамиловый эфир, кипящий при 173—175°, n_D^{17} 1,4100. Найдено M 156,3. Для $C_{10}H_{22}O$ вычислено M 158,27. Получение диизоамилового эфира в результате гидрирования соединения 5 указывало на то, что исследуемое соединение является γ,γ -диметилаллиловым эфиром 2-метил-2-бутен-4-ола (I).

С целью выяснения механизма гидрирования мы произвели анализ смеси, полученной после присоединения 1 мол. водорода к 1 мол. эфира II в присутствии платиновой черни в растворе абсолютного эфира при 18°. Оказалось, что после присоединения 1 мол. водорода бромное число уменьшается и в то же время в смеси уже содержится значительное количество активного водорода.

Гидрирование в данных условиях происходит не избирательно. Одновременно с присоединением водорода по двойным связям происходит расщепление простой эфирной связи и образование соединения, содержащего гидроксил. На кривой, полученной в результате гидрирования, нельзя было заметить никаких характерных перегибов.

Таким образом, в данной работе нам удалось показать, что простая эфирная связь непредельных эфиров указанного выше строения легко расщепляется водородом в присутствии платиновой черни при атмосферном давлении и комнатной температуре.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Фаворский, А. И. Лебедева, ЖОХ, 8, 879 (1938). ² Theo Lepartz, Ber., 76, 831 (1943). ³ И. Н. Назаров, И. Н. Азербайев, Изв. АН СССР, ОХН, 419 (1946). ⁴ А. И. Лебедева, Л. Л. Шуковская, ЖОХ, 21, 1132 (1951). ⁵ Я. Н. Слободин, ЖОХ, 8, 241 (1938). ⁶ Г. В. Пигулевский, Вестн. Ленингр. ун-та, № 3, 115 (1950). ⁷ Б. И. Степанов, там же, № 3, 19 (1950). ⁸ M. Tomita, Sh. Uyeo, J. Chem. Soc. Japan, 63, 1189 (1942); Chem. Abstr., 41, 4121 (1947).