

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

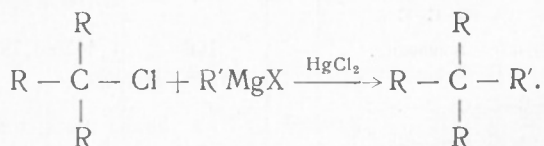
### МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕТРААЛКИЛМЕТАНОВ СОСТАВА $C_{12}$ — $C_{19}$

Возможности цинкорганического синтеза тетраалкилметанов конденсацией третичных галоидалкилов с цинкалками сильно ограничиваются тем обстоятельством, что в этом синтезе нецелесообразно применять более высокомолекулярные, нежели метил- и этил-, цинкалкилы (1). Поэтому, в частности, долгое время были известны лишь первый и второй члены ряда симметричных тетраалкилметанов — тетраметилметан и тетраэтилметан.

Недавно нами были синтезированы третий и четвертый члены ряда симметричных тетраалкилметанов — тетрапропилметан и тетрабутилметан (2). Их удалось получить по схеме конденсации третичных галоидалкилов с первичными магниегалоидалкилами в условиях повышенных (до 80°) температур или с применением в качестве добавок  $HgCl_2$ . Вместе с тем была установлена невозможность синтеза по этой схеме тетрагексилметана ввиду малой термической стойкости хлоргидрина тригексилкарбинола, отщепляющего  $HCl$  при нагреве до 80°, а в присутствии гексилмагнийбромида даже при 0°.

Киней и Сплитгофф (3) сообщили недавно о синтезе нескольких асимметричных тетраалкилметанов конденсацией триэтилхлорметана с различными нормальными  $RMgX$  при повышенной температуре.

Задачей настоящего исследования мы также поставили синтез асимметричных тетраалкилметанов конденсацией трипропил- и трибутилхлорметана с различными и, в частности, возможно более молекулярными  $R'$  по схеме:

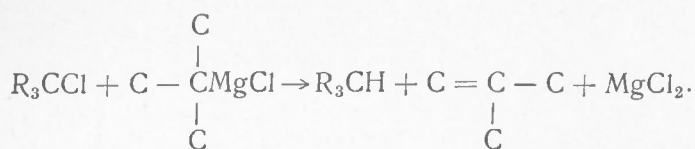


Наиболее высокомолекулярным радикалом, еще вступавшим в реакцию конденсации, оказался  $n-C_6H_{13}$ .

Не удалось провести конденсацию с  $n-C_8H_{17}MgBr$ . В обоих случаях получался лишь продукт отщепления  $HCl$  от соответственного третичного хлорида.

Реакция конденсации не прошла также и с третичнобутилмагнийхлоридом. Однако в этом случае отщепление  $HCl$  шло на 75%, а на

25% третичные хлориды восстанавливались, что привело к образованию трипропилметана и трибутилметана по схеме:



В то же время вторичный изопропилмагнийбромид вступал в реакцию конденсации, правда, с несколько пониженным против нормального пропила выходом — порядка 15%.

Таблица 1

Физические свойства и выходы полученных углеводородов

Углеводород		Т. заст. в °	Т. кип., °/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Выход, %	$MR_D$ найд	$MR_D$ выч
1. $C_{12}H_{26}$	4-этил, 4-пропилгептан $\begin{array}{c} C-C \\   \\ C-C-C-C-C-C-C \\   \\ C-C-C \end{array}$	-70	80— 81/17 мм	1,4298	0,7659	36	57,32	57,62
2. $C_{13}H_{28}$	4-пропил, 4-изопропилгептан $\begin{array}{c} C-C-C \\   \\ C-C-C-C-C-C-C \\   \\ C-C-C \end{array}$	-72	92— 93/17 мм	1,4392	0,7804	15,5	62,14	62,23
3. $C_{14}H_{30}$	4,4-дипропилоктан $\begin{array}{c} C-C-C \\   \\ C-C-C-C-C-C-C-C \\   \\ C-C-C \end{array}$	-69	104— 105/18 мм	1,4358	0,7800	22,5	66,46	66,84
4. $C_{16}H_{34}$	4,4-дипропилдекан $\begin{array}{c} C-C-C \\   \\ C-C-C-C-C-C-C-C-C-C \\   \\ C-C-C \end{array}$	-63	124— 126/16 мм	1,4398	0,7879	12,5	75,72	76,07
5. $C_{18}H_{38}$	5-этил, 5-бутилнонан $\begin{array}{c} C-C \\   \\ C-C-C-C-C-C-C-C-C \\   \\ C-C-C-C \end{array}$	-66	90— 91/5 мм	1,4412	0,7865	27	71,33	71,45
6. $C_{18}H_{38}$	5-пропил, 5-бутилнонан $\begin{array}{c} C-C-C \\   \\ C-C-C-C-C-C-C-C-C \\   \\ C-C-C-C \end{array}$	-55	106— 107/8 мм	1,4425	0,7918	25	75,74	76,07
7. $C_{18}H_{38}$	5-изопропил, 5-бутилнонан $\begin{array}{c} C-C-C \\   \\ C-C-C-C-C-C-C-C-C \\   \\ C-C-C-C \end{array}$	-48	93,5— 94,5/5 мм	1,4472	0,7978	14,5	75,74	76,07
8. $C_{19}H_{40}$	5,5-дибутилендекан $\begin{array}{c} C-C-C-C \\   \\ C-C-C-C-C-C-C-C-C-C \\   \\ C-C-C-C \end{array}$	-51	127— 129/5,5 мм	1,4478	0,8010	13,3	89,69	89,91

Как это было показано Бэк с сотрудниками (4), при синтезе тетраалкилметанов по схеме Бутлерова — Львова диизопропилцинк уже не может быть использован.

Очевидно, таким образом, что примененная нами схема магнийорганического синтеза в присутствии сулемы отличается значительно большими синтетическими возможностями, нежели метод цинкорганического синтеза.

Свойства и выходы полученных углеводов (все углеводороды получены впервые) приведены в табл. 1. Температуры застывания определены по ОСТ 27872 МИ (2 IX 1940 г.).

Все углеводороды, в отличие от симметричных тетраалкилметанов, застывали в виде стекол и при значительно более низких температурах.

Необходимые для реакции 4-хлор, 4-пропилгептан и 5-хлор, 5-бутилнонан были получены насыщением HCl соответственно трипропилкарбинола и трибутилкарбинола с выходами 65—80% (2).

Синтез всех углеводов проводился по одинаковой методике. В качестве типового синтеза приводим синтез 4-этил, 4-пропилгептана (трипропилэтилметана).

В трехгорлой круглодонной колбе емкостью 400 см<sup>3</sup>, снабженной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, из 54,5 г (0,5 моля) бромистого этила и 12 г (0,5 моля) магния в 100 см<sup>3</sup> абсолютного эфира приготовлен гриньяров реагент. К нему добавлено 4 г HgCl<sub>2</sub> и затем при энергичном перемешивании при температуре 20—25° в течение 3 час. прилито 44 г (0,25 моля) 4-хлор, 4-пропилгептана. Перемешивание продолжалось еще 2 часа при комнатной температуре и 3 часа при кипячении на водяной бане. По охлаждении смесь разложена льдом и 10% HCl, эфирный слой промыт раствором соды, водой и высушен. Эфир отогнан и остаток прокипячен с металлическим натрием в течение нескольких часов.

В результате трехкратной разгонки под вакуумом получено: 17,5 г 4-пропилгептана-3 (продукт отщепления HCl от 4-хлор, 4-пропилгептана) с т. кип. 58—60°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,4384,  $d_4^{20}$  0,7688,  $MR_{D_{найд}}$  = 47,93,  $MR_{D_{выч}}$  = 47,91.

Литературные данные (5): т. кип. 160—162°/734 мм,  $n_D^{20}$  1,4386 и 15,3 г (36% теоретического) 4-этил, 4-пропилгептана с т. кип. 80—81°/17 мм, т. заст. —70°,  $n_D^{20}$  1,4298;  $d_4^{20}$  0,7659,  $MR_{D_{найд}}$  = 57,32,  $MR_{D_{выч}}$  = 57,62.

Найдено %: С 84,55; 84,54; Н 15,50; 15,50  
C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>. Вычислено %: С 84,70; Н 15,30

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
17 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Е. Вагнер, Bull. Acad. de Sci. Pétersb., 497 (1876); Д. П. Павлов, там же, 719 (1876); F. Howard, T. Mears et al., J. Research, Nat. Bur. Stand., 38, 365 (1947). <sup>2</sup> А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, № 5 (1952). <sup>3</sup> С. R. Kinney, W. Z. Spliethoff, J. Org. Chem., 14, 71 (1949). <sup>4</sup> F. Buck, E. Forbes et al., J. Inst. Petr., 34, 339 (1948). <sup>5</sup> J. Church, F. Whitmore, P. McGrew, J. Am. Chem. Soc., 56, 176 (1934).