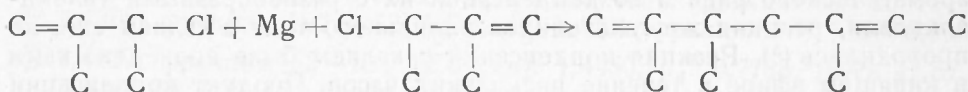


Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, В. М. МЕЛЕХИН
и В. Л. СУЩИНСКИЙ

СИНТЕЗ 2,3,4,5-ТЕТРАМЕТИЛГЕКСАНА и 2,3,5-ТРИМЕТИЛГЕПТАНА

Синтез 2,3,4,5-тетраметилгексана конденсацией галоидгидрина метил-изопропилкарбинола трудно осуществим, так как этот галоидгидрин при своем образовании почти количественно превращается в галоидгидрин третичного амилового спирта. Поэтому задачу синтеза, еще не описанного в литературе, одного из изомерных деканов — 2,3,4,5-тетраметилгексана — мы попытались разрешить путем изыскания условий образования с высокими выходами 2,3,4,5-тетраметилгексадиена-1,5. При конденсации 3-хлор-2-метилбутена-1 с Mg в эфире мы получили по схеме



лишь 2,3,5-триметилгептадиен-1,5 в результате аллильной перегруппировки одной из молекул исходного хлорида. Аналогичное превращение наблюдалось недавно А. Д. Петровым и В. А. Пономаренко (1) при конденсации в тех же условиях 3-хлор-2,4-диметилпентена-1.

В целях изыскания условий, способствующих, если не полному, то все же значительному сокращению объема этой аллильной перегруппировки, мы предприняли исследование влияния на ход конденсации 3-хлор-2-метилбутена-1 как температурных условий, так и природы щелочных элементов 1-й группы периодической системы. В литературе описаны случаи конденсации с Na лишь α -галогенидов (2) (изокротилбромид) или таких β -галогенидов (3) (изобутенилхлорид), которые неспособны претерпевать изменения структуры при аллильной перегруппировке. Первый же опыт конденсации 3-хлор-2-метилбутена-1 с Na в эфире, проведенный в ампуле при комнатной температуре, т. е. в условиях, в которых М. И. Шешуков (3) проводил конденсацию изобутенилхлорида, показал нам, что конденсация вторичного непредельного галогенида идет быстрее, чем первичного, и требует затраты нескольких дней вместо нескольких недель.

Однако разгонка показала, что полученный в этих условиях продукт конденсации состоит примерно на 80% из 2,3,5-триметилгептадиена-1,5 (I) и на 20% — из 2,3,4,5-тетраметилгексадиена-1,5 (II). При проведении конденсации с Na в кипящем эфире реакция проходила уже менее чем за сутки, и отношение в продукте конденсации углеводорода I к II было 1:2.

Из сопоставления этих опытов видно, что с увеличением скорости реакции выход 2,3,4,5-тетраметилгексадиена-1,5 увеличивается, а объем аллильной перегруппировки снижается. Мы попытались проследить

влияние еще более высокой температуры, заменили эфир толуолом и провели два опыта при 60 и 90°. Однако здесь в обоих случаях преобладающим продуктом оказался 2,3,5-триметилгептадиен-1,5, который сопровождался и побочным продуктом реакции — триметилэтиленом и не вошедшим в реакцию хлоридом (который, однако, оказался не исходным, а 1-хлор-2-метилбутеном-2).

Таким образом, и замена эфира соединением с более свободными атомами водорода — толуолом, и повышение температуры выше 40° оказались нецелесообразными. Отметим, кстати, что, как это недавно было показано Д. В. Тищенко (4), вторичные галогениды аллильного типа превращаются в первичные уже под действием только нагрева выше 70°. Затем мы попытались получить 2,3,4,5-тетраметилгексадиен-1,5 в присутствии лития, который в реакциях Гриньяра — Вюрца дает более высокие выходы по сравнению с Mg (5). Однако, если натрий в кипящем эфире проводил конденсацию менее чем за сутки, то литий потребовал затраты в этих условиях более 4 суток. Разгонка же полученного здесь конденсата показала, что он лишь на 5% состоит из желаемого изомера 2,3,4,5-тетраметилгексадиена-1,5, на 34% из 2,3,5-триметилгептадиена-1,5 и на 61% из 3,6-диметил-okтадиена-2,6 (этот последний образовался конденсацией двух молекул хлорида, претерпевших аллильную перегруппировку).

Учтя, что малая скорость реакции с литием приводит к изомеризации обеих молекул исходного хлорида, мы проводили дальнейшие опыты уже с наиболее реакционноспособным элементом первой группы — калием. Реакции с калием почти не изучались. В литературе можно найти лишь материалы по получению калийорганических соединений ароматического ряда и по конденсации их с разнообразными галоид-алкилами, реакции же галогенидов аллильного типа с калием еще не проводились (6). Реакция конденсации с калием была проведена нами в кипящем эфире в течение нескольких часов. Продукт конденсации состоял на 64% из 2,3,4,5-тетраметилгексадиена-1,5, на 20% из 2,3,5-триметилгептадиена-1,5 и на 16% из 3,6-диметил-okтадиена-2,6.

Получив такие результаты, мы задались вопросом, нельзя ли еще уменьшить изомеризацию за счет некоторого снижения температуры реакции. Поэтому следующую попытку был проведен при 16° (охлаждением колбы эфиру не давалось возможности кипеть). Выход 2,3,4,5-тетраметилгексадиена-1,5 был максимальным в этих условиях и достигал 76,0%, 2,3,5-триметилгептадиена-1,5 было получено 13%, 3,6-диметил-okтадиена-2,6 11%.

3-хлор-2-метилбутен-1 (т. кип. 92—95°, n_D^{20} 1,4305) получался хлорированием по Д. Тищенко (6) триметилэтилена, полученного из изоамилового спирта.

Опыт № 1. К 6,1 г Mg в кипящем эфире в течение 30 мин. было добавлено 46 г (0,44 моля) 3-хлор-2-метилбутена-1. Содержимое колбы нагревалось 5 час., после чего смесь разлагалась водой, а продукт экстрагировался эфиром. Конденсат как в этом, так и в последующих опытах разгонялся на колонке в 23 теоретических тарелки. Получено 14,5 г 2,3,5-триметилгептадиена-1,5 (т. кип. 157—159°, n_D^{20} 1,4438; d_4^{20} 0,7740; MR_D 47,43). При окислении углеводорода 1% раствором $KMnO_4$ в водно-ацетоновом растворе было показано присутствие муравьиной и уксусной кислот и был получен диоксим 3-метилгексадиона-2,5, который после 4 перекристаллизаций из воды имел т. пл. 172° (с разложением).

Найдено %: N 17,78
 $C_7H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: N 17,72

Опыт № 2. В ампулу было помещено 1 мол. Na в эфире и 53 г (0,57 мол.) 3-хлор-2-метилбутена-1. При вскрытии ампулы около $\frac{1}{3}$

продукта утрачено. Разгонка остатка показала нижеследующие результаты: фракция 151—153° 3 г, n_D^{20} 1,4421; фракция 157—159° 11 г, n_D^{20} 1,4438; фракция 162—164° 0,8 г, n_D^{20} 1,4451.

Опыт № 3. К 1 мол. Na в 300 мл эфира в колбу с хорошо действующей мешалкой в течение 150 мин. было добавлено 53 г 3-хлор-2-метилбутена-1, после чего содержимое колбы нагревалось в течение 20 час. Осадок отфильтрован и по отгонке эфира получено: фракция 151—153° 18,6 г, n_D^{20} 1,4422, d_4^{20} 0,7769, MR_D 47,14; фракция 157—159° 8,6 г, n_D^{20} 1,4439. При окислении фракции 151—153° 1% раствором $KMnO_4$ качественно доказано присутствие только муравьиной кислоты и получены диоксим 3,4-диметилгексациона-2,5 (т. пл. 199°, т. пл. по литературным данным — 195° (?)) и моно-2,4-динитрофенилгидразон-3,4 диметилгексациона-2,5 (т. пл. 208—209°; найдено N 16,44, вычислено % N 17,38).

Опыт № 4. К 1 мол. Na в 300 мл толуола при 90° добавлено 53 г 3-хлор-2-метилбутена-1 в течение 45 мин., после чего эта температура при перемешивании поддерживалась в течение 3 час. Разгонка дала: фракция 35—40° 1,3 г, n_D^{20} 1,3845; фракция 92—95° 1,5 г, n_D^{20} 1,4306; фракция 108—112° около 300 мл; фракция 151—153° 1,5 г, n_D^{20} 1,4423; фракция 157—159° 9,0 г, n_D^{20} 1,4439; фракция 162—165° 2,7 г, n_D^{20} 1,4451.

Опыт № 5. Конденсация 3-хлор-2 метилбутена-1 с Na в толуоле при 60° дала аналогичные результаты.

Опыт № 6. К 1 мол. Li в эфире под N_2 было добавлено 53 г 3-хлор-2-метилбутена-1 в течение 120 мин. 4 суток содержимое перемешивалось при 35°. После отгонки эфира получены: фракция 92—95° 11 г, n_D^{20} 1,4305; фракция 152—153° 1,0 г, n_D^{20} 1,4421; фракция 157—159° 6,9 г, n_D^{20} 1,4439; фракция 162—164° 12,5 г, n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 0,7735, MR_D 47,57.

Опыт № 7. К 15 г калия в 200 мл эфира добавлено 38 г (0,35 мол.) 3-хлор-2-метилбутена-1 в течение 105 мин., после чего колба нагревалась при 35° 3 часа, эфир отгонялся. Получены: фракция 92—95° 0,5 г, n_D^{20} 1,4306; фракция 151—153° 8,6 г, n_D^{20} 1,4423; фракция 157—159° 2,7 г, n_D^{20} 1,4439; фракция 162—164° 2,2 г, n_D^{20} 1,4451.

Опыт № 8. К 56,5 г (1,45 мол.) калия в 400 мл эфира добавлено 104,6 г (1,0 мол.) 3-хлор-2-метилбутена-1 в течение 230 мин. при охлаждении колбы баней с керосином 16°, после чего перемешивание велось 10 час. при 35°. После отгонки эфира получены: фракция 151—153° 28,8 г, n_D^{20} 1,4422; фракция 157—159° 5,1 г, n_D^{20} 1,4438; фракция 162—165° 4,2 г, n_D^{20} 1,4451.

Декадиеновые фракции были прогидрированы при $p = 120—140$ атм. и температуре 120—140° в соответствующие им деканы; 2,3,4,5-тетраметилгексан (т. кип. 155,5°/746 мм, n_D^{20} 1,4204, d_4^{20} 0,7494, MR_D найдено 48,08, вычислено 48,38); 2,3,5-триметилгептан (т. кип. 158,7°/740 мм, n_D^{20} 1,4169, d_4^{20} 0,7451, MR_D 48,01); 3,6-диметилоктан (т. кип. 159,7°/748 мм, n_D^{20} 1,4139, d_4^{20} 0,7342, MR_D 48,42).

С не описанных в литературе 2,3,4,5-тетраметилгексана и 2,3,5-триметилгептана сняты спектры комбинационного рассеяния света*.

2,3,4,5-тетраметилгексан. $\Delta\nu$ (см⁻¹): 321 (3 ш); 345 (5); 422 (12 ш); 443 (12 ш); 480 (12); 540 (2); 585 (10); 621 (2); 728 (5); 758 (10); 772 (32); 820 (12); 848 (25); 873 (8); 922 (23 ш); 954 (25); 987 (4); 1012 (22); 1106 (2 ш); 1147 (40); 1190 (18); 1298 (22); 1346 (16 ш); 1386 (16); 1444 (43); 1462 (56); 2720 (18); 2814 (24); 2876 (380 ш); 2901 (60); 2939 (75); 2965 (394 ш).

* Спектры снимались Ю. П. Егоровым.

2,3,5-триметилгептан. $\Delta\nu$ (см⁻¹): 323 (12 ш); 436 (12 ш); 475 (12 ш); 587 (2); 728 (15); 759 (12); 771 (35); 798 (11); 820 (20); 847 (20); 879 (6); 915 (21 ш); 954 (27); 986 (15); 1011 (27); 1037 (12 ш); 1092 (6); 1159 (36); 1187 (22); 1234 (6); 1276 (8); 1300 (28 ш); 1349 (28 ш); 1383 (20); 1443 (68); 1462 (68); 2680 (2); 2727 (28); 2813 (16); 2895 (360); 2913 (85); 2937 (85); 2967 (380).

Поступило
28 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН, 74, № 4, 739 (1950).
² С. Пржыбытек, ЖРФХО, 20, 506 (1888). ³ М. Шешуков, С. Пржыбытек, ЖРФХО, 19, 536 (1887). ⁴ Д. Тищенко, Б. Матвеев, ЖОХ, 20, 896 (1950).
⁵ К. Кочешков, Т. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, изд. АН СССР, 1949.
⁶ Д. Тищенко, ЖОХ, 6, 1116 (1936). ⁷ G. Ciamician, P. Silber, Ber., 45, 1542 (1912).