

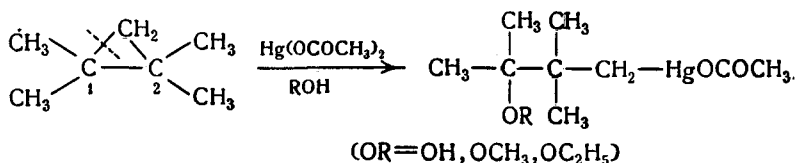
Р. Я. ЛЕВИНА и В. Н. КОСТИН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С СОЛЯМИ ОКИСИ РТУТИ

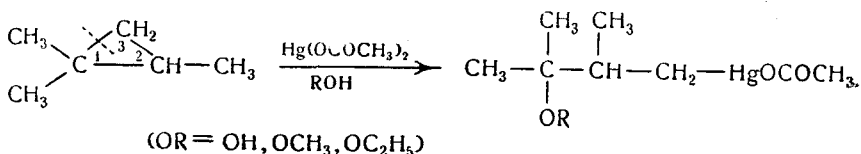
РТУТНООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ 1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 IV 1954)

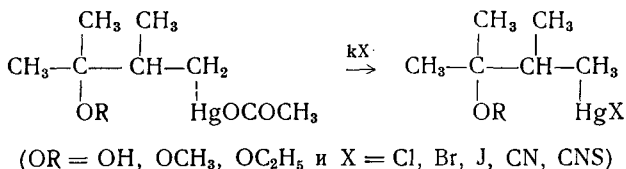
В предыдущих сообщениях ^(1,2) мы описали размыкание трехчленного цикла 1,1,2,2-тетраметилциклопропана при взаимодействии его с ацетатом ртути (в водном или спиртовом растворе). Было установлено, что расщепление цикла происходит по связи 1,3, т. е. между алкилированным и неалкилированным атомами углерода.



В настоящей работе изучалось действие ацетата ртути на 1,1,2-триметилциклопропан. По аналогии с приведенной выше реакцией можно было ожидать, что и в этом случае размыкание трехчленного цикла под действием ацетата ртути в водном и спиртовом (CH₃OH и C₂H₅OH) растворе произойдет по связи 1,3.

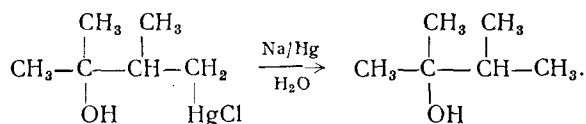


Каждая из полученных уксуснокислых солей 3-окси-, 3-метокси- и 3-этоксипропанртути (алкил-2,3-диметилпропан) была превращена действием хлористого, бромистого, иодистого, цианистого и роданистого калия (при охлаждении и при применении равномолекулярных количеств реагирующих веществ), соответственно, в хлористую, бромистую, иодистую, цианистую и роданистую соли:



Доказательством того, что разрыв трехчленного цикла в 1,1,2-триметилциклопропане происходит по связи 1,3 (как указано в при-

веденном выше уравнении реакции), послужило получение диметил-изопропилкарбинола при восстановлении амальгамой натрия одного из полученных ртутноорганических соединений — хлористой оксиалкил-ртути:



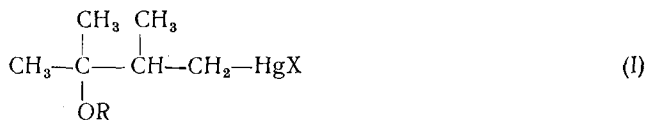
Полученный карбинол был идентифицирован по кристаллическому производному — эфиру 3,5-динитробензойной кислоты; температура плавления смешанной пробы этого динитробензоата с динитробензоатом заведомого диметилизопропилкарбинола не показала депрессии.

Если бы расщепление трехчленного цикла 1,1,2-триметилциклопропана под действием ацетата ртути протекало по двум другим возможным направлениям, т. е. по связи 1,2 или 2,3, то восстановление амальгамой натрия образующихся ртутноорганических соединений привело бы к образованию диметилпропилкарбинола или, соответственно, пинаколинового спирта.

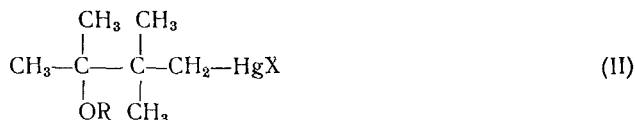
3,5-Динитробензоат диметилпропилкарбинола имеет гораздо более низкую температуру плавления, чем тот же эфир диметилизопропилкарбинола; 3,5-динитробензоат пинаколинового спирта имеет температуру плавления, близкую к температуре плавления полученного нами динитробензоата, однако смешанная проба последнего с динитробензоатом заведомого пинаколинового спирта плавилась со значительной депрессией.

Таким образом, было окончательно установлено, что полученные нами ртутноорганические соединения являются γ -меркурированными спиртами и их эфирами указанного выше строения и что, следовательно, разрыв цикла в 1,1,2-триметилциклопропане под действием ацетата ртути происходит между наиболее алкилированным и неалкилированным атомами углерода.

Впервые описанные в настоящей работе ртутноорганические соединения оказались большей частью кристаллическими веществами с четкой температурой плавления; некоторые же из них представляли собой вязкие некристаллизующиеся масла (см. табл. 1). Кристаллические ртутноорганические соединения могут служить для идентификации 1,1,2-триметилциклопропана. Для кристаллических ртутноорганических соединений, полученных из триметилциклопропана, строения



сохраняются те же закономерности изменения температур плавления (в зависимости от природы аниона, связанного со ртутью, и от природы функциональной группы OR, связанной с γ -углеродным атомом), какие были отмечены нами в предыдущей работе ⁽²⁾ для ртутноорганических соединений строения



полученных из тетраметилциклопропана.

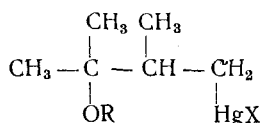
Необходимо отметить, что все соединения строения I имеют гораздо более низкие температуры плавления, чем соответствующие соединения II.

Экспериментальная часть

1,1,2-Триметилциклопропан (т. кип. 52—52,4° при 760 мм; n_D^{20} 1,3846; d_4^{20} 0,6860) был получен с выходом в 84% от теоретического действием цинка на дигидродибромид 2-метилпентадиена-2,4 (3,4)*. Реакции между 1,1,2-триметилциклопропаном и ацетатом ртути в воде и в метиловом или этиловом спирте, а также замена ацетатной группы

Таблица 1

Кристаллические* ртутноорганические соединения строения:



№№ шп.	OR	X	Название (алкил-2,3-диметилбутил)	Т. пл. в °C	Выход в % от теоретич.	Hg в %	
						найд.	выч.
I	OH	OCOCH ₃	Уксуснокислая 3-оксиалкилртути	34,5—35	62	55,84	55,59
II	OH	Cl	Хлористая 3-оксиалкилртути	60,5—61	90	55,76 59,49	— 59,51
III	OH	Br	Бромистая 3-оксиалкилртути	65,5—66	85	59,38 52,44	— 52,55
IV	OH	I	Иодистая 3-оксиалкилртути	58—58,5	80	52,50 46,72	— 46,79
V	OH	CN	Цианистая** 3-оксиалкилртути	32—33	92	46,68 61,15	— 61,20
VI	OCH ₃	Cl	Хлористая 3-метоксиалкилртути	33—34	92	61,12 57,06	— 57,11
VII	OCH ₃	Br	Бромистая 3-метоксиалкилртути	58,5—59	92	57,01 50,62	— 50,69
VIII	OCH ₃	I	Иодистая 3-метоксиалкилртути	81—82	85	50,58 45,25	— 45,31
IX	OCH ₃	CNS	Роданистая 3-метоксиалкилртути	33,5—34	85	45,30 53,54	— 53,65
X	OC ₂ H ₅	I	Иодистая 3-этоксиалкилртути	40—40,5	70	53,60 43,84	— 43,92
XI	OC ₂ H ₅	CNS	Роданистая 3-этоксиалкилртути	45—46	80	43,80 54,82	— 54,57

* Роданистая соль 3-оксиалкилртути (алкил-2,3-диметилбутил) оказалась некристаллизующимся вязким маслом; из солей 3-метоксиалкилртути некристаллизующими-ся маслами оказались уксуснокислая и цианистая соли; из солей 3-этоксиалкилртути не закристаллизовались уксуснокислая, хлористая, бромистая и цианистая соли.

** Найдено %: N 4,31; 4,29

Вычислено %: N 4,21.

в образующихся уксуснокислых солях 3-окси, 3-метокси- и 3-этокси-2,3-диметилбутилртути на хлор-, бром-, иод-, циан- и родан-группы производились по методикам, подробно описанным в нашем предыдущем сообщении (2). Выходы полученных ртутноорганических соединений, их температуры плавления, а также анализы на содержание ртути приведены в табл. 1.

* Метод синтеза циклопропановых углеводородов из диеновых сопряженного типа был впервые предложен и разработан одним из нас в 1948—1949 гг. (4,5). Американские авторы, не ссылаясь на наши работы (4-6), описали в 1952 г. синтез 1,1,2-триметилциклопропана по этому методу из дигидродибромидов 2,3-диметилпентадиена-1,3 и 2-метилпентадиена (7).

Восстановление хлористой 3-окси-2,3-диметилбутилртути (1-хлормеркур-2,3-диметилбутанола-3) в диметилизопропилкарбинол. К смеси из 18,2 г хлористой 3-окси-2,3-диметилбутилртути и 320 г 2% амальгамы натрия прибавлялось по каплям 350 мл воды при постоянном перемешивании мешалкой; перемешивание продолжалось затем еще 2 часа. Водный раствор после отделения ртути экстрагировался эфиром; эфирная вытяжка промывалась водой и высушивалась сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток весь перегонялся при 118—119° (750 мм); выход 4,1 г, 74% от теоретического. 3,5-Динитробензоат* плавился при 110—111°. Литературные данные для диметилизопропилкарбинола: т. кип. 119—120° (760 мм); т. пл. 3,5-динитробензоата 110—111° (*).

Динитробензоат диметилпропилкарбинола плавится при 72° (*), а динитробензоат пинаколинового спирта (в литературе не описан) при 106—107°, после перекристаллизации из петролейного эфира.

Смешанная проба динитробензоата спирта, полученного нами из ртутноорганического соединения, с динитробензоатом диметилизопропилкарбинола плавилась без депрессии (при 110°), а смешанная проба с динитробензоатом пинаколинового спирта плавилась с депрессией (при 95°).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Я. Левина, Б. М. Гладштейн, ДАН, **71**, 65 (1950). ² Р. Я. Левина, В. Н. Костин, ЖОХ, **23**, 1054 (1953). ³ Р. Я. Левина, Б. М. Гладштейн, ЖОХ, **22**, 585 (1952). ⁴ Р. Я. Левина, Вестн. МГУ, № 10, 133 (1948). ⁵ Р. Я. Левина, Б. М. Гладштейн, ЖОХ, **19**, 1077 (1949). ⁶ Р. Я. Левина, Б. М. Гладштейн, Уч. зап. МГУ, **151**, 111 (1951). ⁷ R. Kelso, K. Greenlee, J. Derfer, C. E. Voord, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 287 (1952). ⁸ J. Lindner, Monatsh., **32**, 419 (1911). ⁹ F. Norton, H. Nass, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2148 (1936).

* При получении 3,5-динитробензоатов из третичных спиртов необходимо применять тщательно высушенные реактивы (бензол, пиридин и исследуемый спирт).