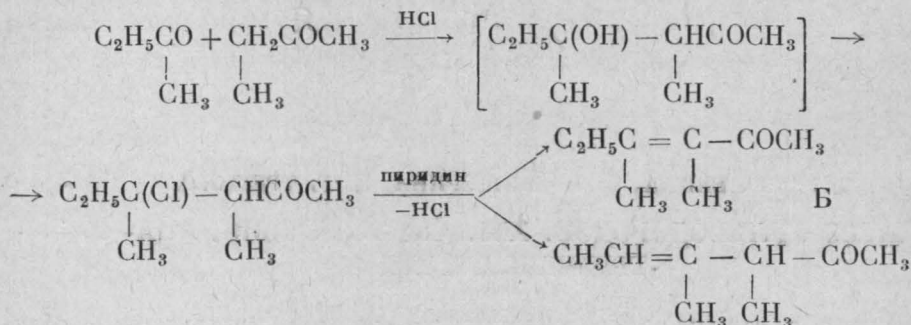




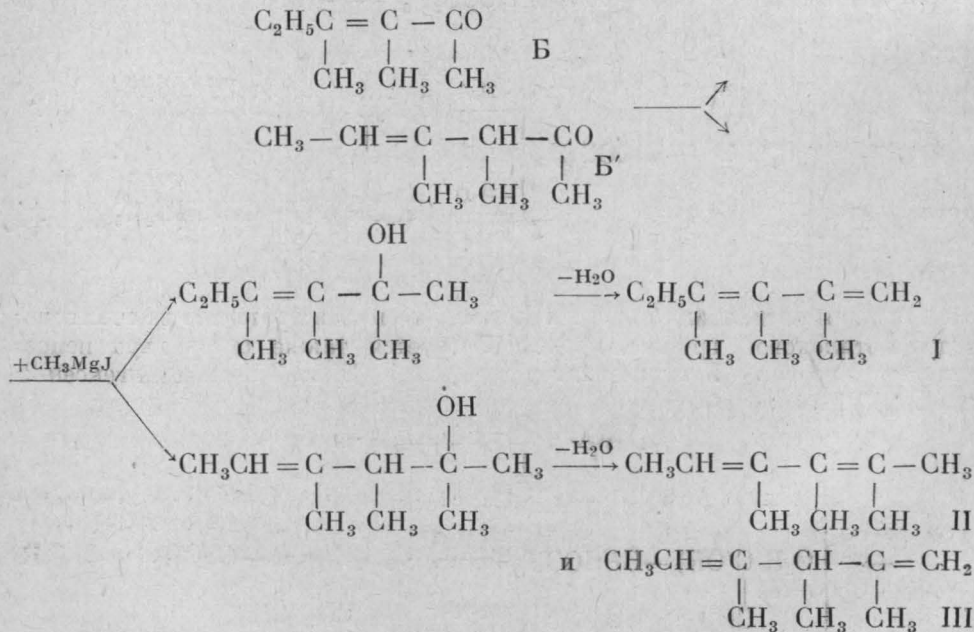
В нашем предыдущем сообщении был описан синтез одного из изононанов — 3, 5-диметилгептана из «гомомезитона» А.

В настоящей работе смесь «гомомезитонов» Б и Б', полученная конденсацией метилэтилкетона хлористым водородом, была использована для получения другого изононана — 2, 3, 4-триметилгексана, синтез которого в литературе не описан. Смесь «гомомезитонов» Б и Б' была получена следующим рядом реакций:



Для отщепления хлористого водорода от образующегося β-хлоркетона (3-хлор-3, 4-диметилгексанона-5), вместо применявшегося для этой цели ранее [4] метилата натрия, был использован пиридин; при этом выход смеси «гомомезитонов» Б и Б' повышался почти в два раза.

Взаимодействием смеси «гомомезитонов» Б и Б' с метилмагниййодидом была получена смесь непредельных третичных спиртов, которые дегидратировались при перегонке, с образованием смеси изомерных диеновых углеводородов (I, II, III):

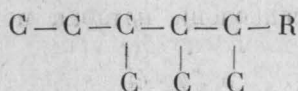


Гидрирование над платиной смеси этих диеновых углеводородов, обладающих различным положением двойных связей, но одинаковым углеродным скелетом, привело к получению индивидуального парафинового углеводо-

рода — 2,3,4-триметилгексана. Спектр полученного алкана обладал теми же частотами, что и спектр 2,3,4-триметилгексана, приведенный Фенске [4]<sup>1</sup>.

Получение 2,3,4-триметилгексана описанным выше путем является новым доказательством строения углеродного скелета «гомомезитонов» Б и Б', образующихся конденсацией метилэтилкетона в присутствии хлористого водорода.

Таким образом, взаимодействие «гомомезитонов» Б и Б' с магниорганическими соединениями может служить методом синтеза алканов определенного строения — 2,3,4-триметилгексана и его гомологов — 3,4,5-триметилалканов:



(где R является радикалом магниорганического соединения).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилэтилкетон (430 г) насыщался сухим хлористым водородом (140 г) при комнатной температуре; полученная смесь оставлялась на 48 часов, а затем обрабатывалась водой (400 мл). Отделившийся слой 3-хлор-3,4-диметилгексанона-5 высушивался хлористым кальцием и перегонялся в вакууме (т. кип. 124—126° при 150 мм; выход 200 г<sup>2</sup>). Для отщепления хлористого водорода полученный β-хлоркетон кипятился с пиридином (100 г) в течение четырех часов. По охлаждении реакционной смеси продукт реакции отделялся от кристаллического осадка пиридинхлоргидрата, многократно отмывался водным раствором щелочи (20%) и водой, высушивался хлористым кальцием и перегонялся 2—3 раза для очистки от растворенного в нем пиридинхлоргидрата. При дальнейшей фракционированной перегонке на колонке была выделена смесь «гомомезитонов» Б и Б' (95 г, т. е. 61% от теоретического, считая на взятый 3-хлор-3,4-диметилгексанон-5), обладавшая следующими константами:

т. кип. 156,5—160° (760 мм);  $n_D^{20}$  1,4410;  $d_4^{20}$  0,8660.

В литературе [2] приводятся следующие константы для «гомомезитонов» Б и Б'.

3,4-диметилгексен-3-он-5 (Б) — т. кип. 160° при 750 мм;

$n_D^{19}$  1,4529;  $d_4^{17}$  0,8685.

3,4-диметилгексен-2-он-5 (Б') — т. кип. 154° при 750 мм;

$n_D^{20}$  1,4377;  $d_4^{20}$  0,8539.

Реакция между смесью «гомомезитонов» Б и Б' и метилмагниидом проводилась в условиях, описанных в нашем предыдущем сообщении [5] для реакции между метилмагниидом и «гомомезитоном» А (3-метилгептен-3-он-5).

<sup>1</sup> Фенске [4] привел спектр комбинационного рассеяния света 2,3,4-триметилгексана, не указав метода синтеза его.

<sup>2</sup> Не вступивший в реакцию метилэтилкетон остается в водном слое и может быть извлечен эфиром.

При перегонке продукта реакции, после обычной его обработки, была выделена фракция непредельных третичных спиртов (2,3,4-триметилгексен-3-ол-2 и 2,3,4-триметилгексен-4-ол-2), которая имела следующие константы:

т. кип.  $54-56^\circ$  (5 мм);  $n_D^{20}$  1,4545;  $d_4^{20}$  0,8612;  $MR_D$  44,76;  $C_8H_{18}O$  F. Вычислено:  $MR_D$  44,93.

Для 2,3,4-триметилгексен-3-ола-2 в литературе [6] приводятся константы:

т. кип.  $60-61^\circ$  (5 мм);  $n_D^{15}$  1,4575;  $d_4^{15}$  0,869.

При дегидратации полученной смеси непредельных третичных спиртов (перегонкой с иодом) была получена углеводородная фракция (смесь изомерных 2,3,4-триметилгексадиенов), которая после обычной обработки и перегонки (на колонке) имела константы:

т. кип.  $130,7-133,5$  (748 мм);  $n_D^{20}$  1,4451;  $d_4^{20}$  0,7649;  $MR_D$  43,22.  $C_9H_{16}$   $\bar{2}$ . Вычислено:  $MR_D$  42,82;  $EM_D$  0,4. Выход 2,3,4-триметилгексадиенов составлял 65% от теоретического, считая на исходный непредельный кетон.

Литературные данные [7] для 2,3,4-триметилгексадиена:

т. кип.  $131-135^\circ$  (768 мм);  $n_D^{20}$  1,4425;  $d_4^{20}$  0,7701.

При каталитическом гидрировании смеси диеновых углеводородов над платинированным углем, при  $170^\circ$ , был получен изононан, которому можно было приписать строение 2,3,4-триметилгексана. После перегонки над натрием, на колонке в 50 теоретических тарелок, полученный изононан обладал следующими константами.

т. кип.  $137,6-137,8$  (770 мм);  $n_D^{20}$  1,4138;  $d_4^{20}$  0,7347;  $MR_D$  43,93.  $C_9H_{20}$ . Вычислено:  $MR_D$  43,76.

5,300 мг вещ.; 16,360 мг  $CO_2$ ; 7,390 мг  $H_2O$

5,900 мг вещ.; 18,245 мг  $CO_2$ ; 8,215 мг  $H_2O$

Найдено %: С — 84,24; Н — 15,60

С — 84,38; Н — 15,58

$C_9H_{20}$ . Вычислено %: С — 84,38; Н — 15,62.

По данным Фенске [4] 2,3,4-триметилгексан (происхождение которого не указано) имеет:

т. кип.  $139,1^\circ$  (760 мм) и  $n_D^{20}$  1,4144.

Строение полученного изононана было подтверждено исследованием его спектра комбинационного рассеяния света.

Спектр был снят на спектрографе «Штейнхель» с обычной шириной щели  $6\text{ см}^{-1}$ ; интенсивность линий измерена визуальным<sup>1</sup>, в условной шкале, в которой интенсивность частоты  $1450\text{ см}^{-1}$  принята за 10 единиц. Все основные линии спектра совпадали с интенсивными линиями спектра 2,3,4-триметилгексана, приведенного Фенске (табл. 1). Однако полученный нами спектр оказался гораздо богаче линиями и в нем были разрешены линии, которые в спектре Фенске сливались в одну полосу. Это расхождение можно, повидимому, объяснить различием в условиях съемки [3].

Как указано выше, спектр полученного нами изононана снимался на спектрографе со щелью  $6\text{ см}^{-1}$ , в то время как Фенске снимал спектр 2,3,4-триметилгексана со щелью в 2,5 раза шире. Расхождение в спектрах можно объяснить также сравнительно меньшей чувствительностью регистри-

<sup>1</sup> Полный спектр 2,3,4-триметилгексана (а также и некоторых других изононанов) с интенсивностями, определенными фотометрическим методом, будет приведен в следующем сообщении.

рующего фотоэлектрического метода, применяемого Фенске; ряд линий меньшей интенсивности, видимо, не фиксируется при работе фотоэлектрическим методом.

Таблица 1

Спектр	
2,3,4-триметилгексана, синтезированного в настоящей работе	274 (0,2; ф; в), 333 (2,5; в), 357 (0,1), 401 (0,4; в), 434 (1), 466 (4; в), 471 (1), 516 (0,3), 570 (1), 586 (1), 676 (0), 735 (1,5), 746 (2,5; ф), 764 (1,5), 769 (1,5), 779 (1,5), 806 (1,5), 822 (1,8; ф), 875 (3,5), 896 (0,3), 915 (3,5), 956 (4), 978 (1), 996 (1,8), 1031 (2), 1056 (1), 1085 (0,8), 1107 (0,5; в; ф), 1165 (4), 1183 (1,5), 1258 (0,1, ф), 1270 (0,3), 1292 (2), 1315 (0,5), 1325 (1,5), 1355 (2), 1382 (1), 1448 (10; ф), 1463 (10), 2809 (2,5), 2864 (2,5), 2877 (6, ф), 2916 (3,5), 2943 (3,5), 2968 (4, в), 3032 (2),
2,3,4-триметилгексана, приведенный Фенске	325 (0,025), 404 (0,016), 462 (0,057), 596 (0,016), 754 (0,069), 812 (0,037), 874 (0,038), 918 (0,032), 957 (0,044), 1000 (0,030), 1029 (0,024), 1166 (0,068), 1292 (0,023), 1330 (0,030), 1460 (0,177).

### ВЫВОДЫ

1. Описан синтез 2,3,4-триметилгексана, осуществленный следующим рядом реакций: при взаимодействии смеси «гомомезитонов»—3,4-диметилгексен-2-она-5 и 3,4-диметилгексен-3-она-5 (образующихся при конденсации метилэтилкетона хлористым водородом)—с метилмагниййодидом была получена смесь неопредельных третичных спиртов—2,3,4-триметилгексенолов; дегидратация последних привела к образованию смеси 2,3,4-триметилгексадиенов, каталитическим гидрированием которых был получен 2,3,4-триметилгексан.

2. Получение 2,3,4-триметилгексана указанным выше рядом реакций дало новое доказательство строения углеродного скелета «гомомезитонов»—продуктов конденсации метилэтилкетона хлористым водородом.

3. Взаимодействие смеси этих «гомомезитонов» (3,4-диметилгексен-2-она-5 и 3,4-диметилгексен-3-она-5) с магнийорганическими соединениями может служить методом синтеза алканов определенного строения—2,3,4-триметилгексана и его гомологов—3,4,5-триметилалканов.

Лаборатория органической химии  
им. акад. Н. Д. Зелинского  
и кафедры физической химии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Colonge J., Bull. [4], 49, 441, 1931.
2. Abbot A., Kon G u. Satchell R. J. Chem. Soc., 1928, 2514.
3. Левина Р. Я., Шушерина Н. П., Трещова Е. Г. и Татевски й В. М. Вестник МГУ, № 2, 87, 1950.
4. Fenske M. и др. Anal. chem., 19, 700, 1947.
5. Левина Р. Я. и Шушерина Н. П. ЖОХ, 20, 868, 1950.
6. Colonge J., Bull. [5], 2, 754, 1936.
7. Есафов В. И. ЖОХ, 19, 1073, 1949.