

А. М. КУРИШКО и М. З. ПЕРЕТЯЖКО

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ МАЛОНОВОЙ, ПИМЕЛИНОВОЙ
И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТ С БРОМИСТЫМ АЛЛИЛОМ
И МАГНИЕМ**

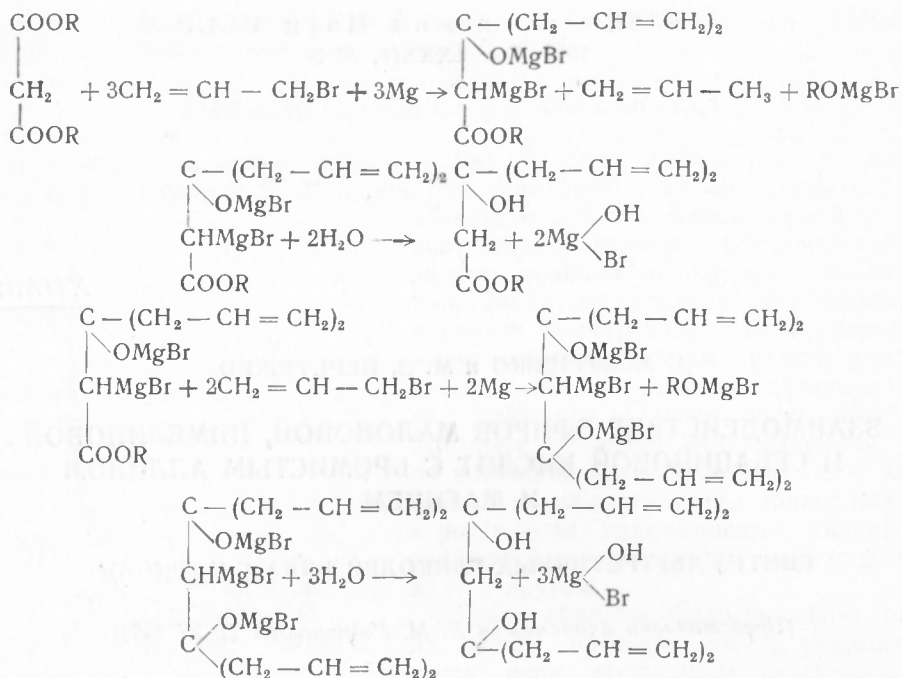
СИНТЕЗ ДВУТРЕТИЧНЫХ ГЛИКОЛЕЙ РЯДА $C_nH_{2n-8}(OH)_2$

(Представлено академиком В. М. Родионовым 27 XI 1951)

При изучении взаимодействия эфира малоновой кислоты с магнием этилом Валер (1) установил образование тетраэтилированного двутретичного гликоля, а также продукта его дегидратации $CH_3 - CH = C(C_2H_5)CH_2 - C(C_2H_5)_2OH$. При взаимодействии эфира малоновой кислоты с магнибромфенилом Дильтей и Ластом (2) в качестве основного продукта реакции выделен трифенилированный β -оксикетон $C_6H_5CO - CH_2C(OH)(C_6H_5)_2$. М. А. Чельцова и А. Д. Петров (3) синтезировали по Гриньяру из децилбромиды и эфиры малоновой кислоты в среде дибутилового эфира двутретичный гликоль 11,13-дидецилтриэйкозандиол-11,13. При взаимодействии диметилмалонового эфира с магниидомметилом А. Славянов (4) получил, наряду с двутретичным гликолем, также третичный оксиэфир $(CH_3)_2C(OH) - C(CH_3)_2 - COOR$. Подобный же оксиэфир получил А. Калишев (5) в качестве основного продукта реакции при взаимодействии диэтилмалонового эфира с магниидомметилом.

В данной работе изучался вопрос о взаимодействии эфира малоновой кислоты с бромистым аллилом и магнием в условиях проведения синтеза по методике Барбье (6) и В. П. Яворского (7), примененной и описанной нами (8) для синтезов тетрааллилированных двутретичных гликолей, т. е. в условиях проведения магниевого синтеза в одну фазу. При этом нами установлено, что, несмотря на наличие в реагирующей смеси избытка бромистого аллила и магния, наряду с прохождением основного процесса взаимодействия малонового эфира с аллилмагнибромидом обеими эфирными группами с образованием двутретичного тетрааллилированного гликоля, процесс взаимодействия в значительной мере ограничивается только одной эфирной группой с образованием третичного оксиэфира. Этот продукт в результате омыления баритовой щелочью дал бариевую соль диаллил- β -оксипропионовой кислоты. Нами также установлено, что из двух подвижных атомов водорода метиленовой группы малонового эфира, несмотря на наличие избытка аллилмагнибромиды, замещается по Чугаеву — Церевитинову только один водородный атом с образованием пропилена.

Таким образом, процесс взаимодействия малонового эфира с бромистым аллилом и магнием проходит по следующему уравнению:



О вовлечении эфира пимелиновой кислоты в магниевый синтез мы сведений в литературе не встретили. Вопрос же о взаимодействии эфира себаценовой кислоты с арил- и, особенно, с алкилмагнигалогенидами изучен достаточно (10-14).

В данной работе нами изучался вопрос о взаимодействии эфиров пимелиновой и себаценовой кислот с бромистым аллилом и магнием в условиях проведения магниевых синтезов в одну фазу по Барбье (6) и В. П. Яворскому (7). При этом нами установлено, как и в предыдущих исследованиях одного из нас (8), что эфиры пимелиновой и себаценовой кислот реагируют с бромистым аллилом и магнием аналогично эфирам щавелевой, янтарной, глутаровой и азелаиновой кислот с образованием в качестве основных продуктов реакции двутретичных тетрааллилированных гликолей с хорошими выходами. В случае себаценового эфира, наряду с двутретичным гликолем, как и ранее уже указано для малонового эфира, происходит образование в качестве промежуточного продукта реакции диаллилированного оксифира, который после омыления баритовой щелочью дал бариевую соль диаллилоксидециловой кислоты $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{COH}(\text{CH}_2)_8\text{COO}_2]$ Ва.

Экспериментальная часть

Синтез 4,6-диаллилнонадиен-1,8-диол-4,6. Синтез этого гликоля осуществлен путем взаимодействия этилового эфира малоновой кислоты с бромистым аллилом и магнием (в одну фазу) в среде абсолютного эфира.

В первом опыте на 0,5 моля малонового эфира взято 3 моля бромистого аллила с избытком 10% (соотношения 1:6,6) и 3 моля магниевой стружки с избытком 40%. Смесь малонового эфира с бромистым аллилом разбавлялась абсолютным эфиром 1:1 и медленно, в течение 7,5 час., добавлялась к магниевой стружке, покрытой абсолютным эфиром. Выделяющийся пропилен в результате взаимодействия аллилмагнибромидом с подвижным водородным атомом метиленовой группы эфира собирался в газометр. Его оказалось 27 л. После присоединения

брома к выделившемуся пропилену получено 40 г бромистого пропилена. Во втором опыте на 112 г малонового эфира было взято 560 г бромистого аллила (молярные соотношения 1:5) и 130 г магния. Выделяющийся пропилен поглощался бромом, в результате чего получено бромистого пропилена 78 г. В третьем опыте на 0,5 моля эфира (80 г) было взято 330 г бромистого аллила и 80 г магния (молярные соотношения 1:5). В этом опыте получено бромистого пропилена 101,5 г — количество, равное теоретическому, считая на один активный водородный атом. В остальном проведение синтеза и разложение комплекса осуществлялось по методике, описанной одним из нас (8).

После разложения комплекса в первом опыте выделено сырого продукта 100 г, во втором опыте 141,7 г и в третьем 103,5 г, что составляет выход сырого продукта 85% к теоретическому.

Вакуум-разгонка сырых продуктов первых двух опытов показала широкий интервал температуры кипения (от 80 до 155° при 10 мм давления), а также неоднородность состава отдельных фракций при контроле их на содержание гидроксильных групп. Если в отдельных низших фракциях содержание гидроксидов соответствовало эфиру диаллил-β-оксипропионовой кислоты, то для двутретичного гликоля высшие фракции всегда давали заниженное содержание гидроксильных групп. Исходя из этого, для освобождения от оксифира сырой продукт последнего опыта в количестве 103,5 г был подвергнут омылению пересыщенным водным раствором баритовой щелочи в продолжение 2 час. при температуре кипения смеси. Выделенная при этом бариевая соль оксикислоты после перекристаллизации из спирта подвергнута анализу на содержание бария.

Найдено %: Ва 28,86
 $(C_9H_{13}O_3)_2Ba$. Вычислено %: Ва 28,90

После омыления сырого продукта оказалось 84 г. При двукратной вакуумной разгонке данного продукта получена основная фракция, кипевшая при 9,5 мм в пределах 138—139,5° с выходом 35% от теоретического.

Найдено %: С 47,76, 47,69; Н 10,71, 10,25
 $C_{15}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 47,94; Н 10,07

Определение гидроксильных групп по Чугаеву — Церевитинову:

Найдено %: ОН 14,09
 $C_{15}H_{24}O_2$. Вычислено %: ОН 14,39

Найдено $d^{17} = 0,9576$; $n_D^{17} = 1,49533$. $MR = 72,10$ (вычислено для $C_{15}H_{24}O_2 \lceil -4 \quad 72,65$).

Присоединение брома по двойным связям:

0,1818 г вещества присоединило Br 0,4859 г
 $C_{15}H_{24}O_2Br_2$. Вычислено Br 0,4844 г

Синтез 4,10-диаллилтридекадиен-1,12-диол-4,10. Этот гликоль получен нами в результате взаимодействия этилового эфира пимелиновой кислоты с бромистым аллилом и магнием в среде абсолютного эфира в условиях проведения синтеза в одну фазу. В реакцию взято 13,0 г эфира пимелиновой кислоты, 20,26 г бромистого аллила (молярные соотношения 1:4,4) и 9,0 г магния. После разложения полученного комплекса выделено 17,5 г сырого продукта, который закристаллизовался.

После разгонки данного продукта под вакуумом получена основная фракция, имеющая т. кип. 158° при 6,5 мм и т. пл. 52°. Выход ее составляет 71,9% от теоретического.

Найдено %: С 78,04, 77,85; Н 10,71, 10,83
 $C_{19}H_{32}O_2$. Вычислено %: С 78,01; Н 10,94

Определение гидроксильных групп по Чугаеву — Церевитинову:

Найдено %: OH 11,06
 $C_{19}H_{32}O_2$. Вычислено %: OH 11,58

Найдено $d^{53} = 0,9102$; $n_D^{53} = 1,47974$. $MR = 91,16$ (вычислено для $C_{19}H_{32}O_2$ $\bar{f} = 4$ 91,11).

Присоединение брома по двойным связям:

0,5026 г вещества присоединило Br 1,1400 г
 $C_{19}H_{32}O_2Br_2$. Вычислено Br 1,0993 г

Синтез 4,13-диаллилгексадекадиен - 1,15 - диол - 4,13. Этот гликоль был получен в результате взаимодействия этилового эфира себаценовой кислоты с бромистым аллилом и магнием в среде абсолютного эфира при проведении синтеза в одну фазу. В реакцию взято: 25,82 г эфира себаценовой кислоты, 63,1 г бромистого аллила (молярные соотношения 1:4,8) и магния 18 г. Смесь сложного эфира с бромистым аллилом в эфирном растворе 1:1 приливалась по каплям к магниевой стружке в продолжение 4 час. После разложения полученного комплекса выделено сырого продукта 38,9 г.

При разгонке сырого продукта под вакуумом при 3,5 мм получены следующие фракции: I — 170—182°, 1,73 г; II — 182—186°, 24,39 г; III — 186—220°, 7,34 г и смолы 2,45 г. Выход II фракции 70,0% от теоретического.

I фракция, подвергнутая омылению баритовой щелочью, дала бариевую соль диаллилоксидециловой кислоты.

Найдено %: Ba 34,3
 $(C_{32}H_{54}O_4)_2Ba$. Вычислено %: Ba 33,97

II фракция имела т. кип. 182—186° при 3,5 мм.

Найдено %: C 78,91, 79,05; H 11,41, 11,55
 $C_{22}H_{38}O_2$. Вычислено %: C 79,04; H 11,45

Определение гидроксильных групп по Чугаеву — Церевитинову.

Найдено %: OH 9,76
 $C_{22}H_{38}O_2$. Вычислено %: OH 10,17

Найдено $d^{20} = 0,9249$; $n_D^{20} = 1,4920$. $MR = 104,86$ (вычислено для $C_{22}H_{38}O_2$ $\bar{f} = 4$ 104,97).

Присоединение брома по двойным связям:

0,5020 г вещества присоединило Br 0,9586 г
 $C_{22}H_{38}O_2Br_2$. Вычислено Br 0,9600 г

Анализ бромюра по Кариусу:

Найдено %: Br 63,48
 $C_{22}H_{38}O_2Br_2$. Вычислено %: Br 65,66.

Поступило
30 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Valeur, C. R., 132, 833 (1901). ² Dilthey u. Last, Ber., 37, 2639 (1904).
³ М. А. Чельцова и А. Д. Петров, ДАН, 58, 4 (1947). ⁴ А. Славянов, ЖРХО, 39, 140 (1907). ⁵ А. Калишев, ЖРХО, 46, 427 (1914). ⁶ Barbier, C. R., 128, 110 (1899). ⁷ В. П. Яворский, ЖРХО, 40, 782 (1908). ⁸ А. М. Куришко, Зап. Ин-та хим. АН УССР, 4, 481 (1938). ⁹ Е. С. Кисловская, ЖРХО, 45, 1975 (1913). ¹⁰ S. Landa u. A. Keyuan, Chem. Zs., 1931, II, 2303. ¹¹ S. Landa u. M. Habada, Chem. Zs., 1937, I, 2137. ¹² А. Д. Петров и П. С. Санин, ЖОХ, 8, 195 (1938). ¹³ А. Д. Петров и П. С. Санин, ЖОХ, 9, 2129 (1939). ¹⁴ A. W. Schmidt u. C. Hartmann, Ber., 74, 1325 (1941).