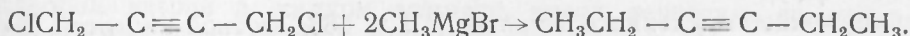


Р. Я. ЛЕВИНА и Ю. С. ШАБАРОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-ДИХЛОРБУТИНА-2  
С МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ — СИНТЕЗ  
АЛКИНОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 26 III 1952)

В нашем предыдущем сообщении (1) был описан новый синтез гексина-3, заключающийся в реакции между метилмагнийбромидом и ацетиленовым дихлоридом пропаргильного типа — 1,4-дихлорбутином-2:



В настоящей работе эта реакция была применена для синтеза других ацетиленовых углеводородов нормального строения с центральным положением тройной связи: октина-4, децина-5 и додецина-6:

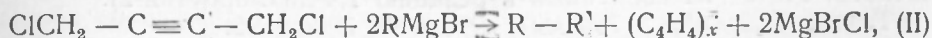


где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_4\text{H}_9$ .

Строение полученных алкинов было подтверждено их константами, а также окислением их в соответствующие кислоты (масляную, валеариановую и капроновую), охарактеризованные кристаллическими производными (анилидами или *n*-фенилфенациловым эфиром).

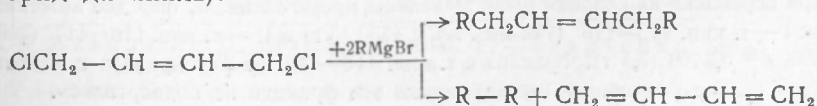
Выход алкинов составлял лишь 10% от теоретического; однако простота выполнения реакции позволяет считать ее пригодной для синтеза труднодоступных алкинов с центральной тройной связью.

Исследование продуктов указанных реакций показало, что, кроме обмена каждого из подвижных атомов галоида в дихлорбутине на радикал магнийорганического соединения (I), протекает побочная реакция (II) отщепления хлора, в результате которой из углеродной цепи дихлорбутина образуется полимер  $(\text{C}_4\text{H}_4)_x$ , а из двух радикалов магнийорганического соединения — соответствующий алкан (выход свыше 30% от теоретического, считая на дихлорбутин):



где  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_4\text{H}_9$ .

Подобная же своеобразная реакция — сдвигание радикалов магнийорганического соединения с помощью «связанного» хлора — происходит, как это недавно описано одним из нас (2), при действии магнийорганических соединений и на этиленовый 1,4-дихлорид — 1,4-дихлорбутен-2 (дихлорид дивинила):



## Экспериментальная часть

Синтез октина-4. К этилмагниййодиду (20 г магния, 132 г иодистого этила и 225 мл абсолютного эфира) при охлаждении до  $-10^\circ$  (в реакционной смеси) и постоянном перемешивании прибавлялся в течение 30 мин. 1,4-дихлорбутин-2 (т. кип.  $80^\circ$  при 33 мм; 41 г;  $\frac{1}{3}$  моля). Реакционная смесь перемешивалась еще 2 часа при охлаждении и 3 часа при комнатной температуре. Разложение производилось на следующий день разбавленной (2*N*) уксусной кислотой. После обычной обработки эфирной вытяжки, отгонки эфира и перегонки остатка было выделено 12 г углеводородной фракции с широким интервалом температуры кипения  $90-135^\circ$ . В следующих двух опытах были получены такие же результаты.

Из 36 г полученной фракции, освобожденной от следов галоида нагреванием и перегонкой над натрием, после двукратной перегонки на колонке в 50 теоретических тарелок было выделено 12 г октина-4 (11% от теоретического)\*:

Т. кип.  $128-128,5^\circ$  (749 мм);  $n_D^{20}$  1,4241;  $d_4^{20}$  0,7486,  $MR_D$  37,56.  $C_8H_{14}$   $\equiv$ .  
Вычислено  $MR_D$  37,14.  $EM_D$  0,42.

Найдено %: С 87,08 87,04; Н 12,86, 12,91  
 $C_8H_{14}$ . Вычислено %: С 87,18; Н 12,82

Литературные данные: т. кип.  $130,4-130,6^\circ$  (745 мм);  $n_D^{25}$  1,4226;  $d_4^{25}$  0,7484 (3).

Окисление выделенного октина-4 (2,2 г) 68% азотной кислотой (8 г) в присутствии азотнокислой ртути (0,15 г) (4) привело к образованию масляной кислоты (1,2 г; 34% от теоретического) с т. кип.  $160-162^\circ$  (753 мм); *n*-фенилфенациловый эфир ее плавился при  $95,5-96,5^\circ$ .

Проба смешанного плавления с *n*-фенилфенациловым эфиром синтетического препарата масляной кислоты (т. пл.  $96^\circ$  после перекристаллизации из спирта) депрессии не обнаружила.

Литературные данные для масляной кислоты: т. кип.  $162,3-162,4^\circ$  (5); т. пл. *n*-фенилфенацилового эфира  $97^\circ$  (6).

Синтез децина-5. Реакция между пропилмагнийбромидом (24 г магния, 125 г бромистого пропила и 300 мл абсолютного эфира) и 1,4-дихлорбутином-2 (46 г) проводилась по описанной выше методике, но при  $-30^\circ$ . После отгонки эфира от промытой до нейтральной реакции эфирной вытяжки (не высушенной) остаток, содержащий значительное количество твердого полимера, перегонялся с водяным паром. Отогнавшийся углеводородный слой высушивался хлористым кальцием и перегонялся с дефлегматором. Из четырех опытов (184 г 1,4-дихлорбутина-2) было собрано 72 г фракции с т. кип.  $50-75^\circ$  и 56 г фракции, переходившей при  $150-178^\circ$ .

Из фракции  $50-75^\circ$ , освобожденной от следов галоида действием натрия в жидком аммиаке, после перегонки на колонке в 50 теоретических тарелок был выделен *n*-гексан (47 г; выход 36% от теоретического, считая на введенный в реакцию 1,4-дихлорбутин-2):

Т. кип.  $68,3-68,6^\circ$  (750 мм);  $n_D^{20}$  1,3780;  $d_4^{20}$  0,6592.

Литературные данные: т. кип.  $68,3$  (760 мм);  $n_D^{20}$  1,3751;  $d_4^{20}$  0,6592 (7).

Из фракции с т. кип.  $150-178^\circ$  после нагревания и перегонки над натрием и дальнейшей двукратной перегонки на колонке в 40 теоретических тарелок был выделен децин-5 (20,3 г; 10% от теоретического, считая на исходный 1,4-дихлорбутин-2):

\* При перегонке на колонке были выделены, кроме октина-4, еще две нижекипящие фракции: I — т. кип.  $112-116^\circ$  (749 мм),  $n_D^{20}$  1,4330 (5 г) и II — т. кип.  $116-117^\circ$  (749 мм),  $n_D^{20}$  1,4340,  $d_4^{20}$  0,7446 (5,5 г). Фракция с т. кип.  $116-117^\circ$  не реагировала с малеиновым ангидридом. Более подробному исследованию эти фракции не подвергались.

Т. кип. 177,5—178,5° (772 мм);  $n_D^{20}$  1,4336;  $d_4^{20}$  0,7706.  $MR_D$  46,77.  $C_{10}H_{18}$  ≡. Вычислено  $MR_D$  46,38.  $EM_D$  0,39.

Найдено %: С 86,93, 86,86; Н 13,30, 13,14  
 $C_{10}H_{18}$ . Вычислено %: С 86,88; Н 13,13

Литературные данные: т. кип. 177,15° (751 мм);  $n_D^{20}$  1,4331;  $d_4^{20}$  0,7687<sup>(8)</sup>.

Окисление выделенного додецина-5 (7,6 г) 68% азотной кислотой (15 мл) в присутствии азотнокислой ртути (0,2 г)<sup>(4)</sup> привело к получению только *n*-валериановой кислоты с т. кип. 183—185° при 759 мм (4 г; выход 35,5% от теоретического); т. пл. анилида 61,5—62,5°. Аниlid специально синтезированной нами *n*-валериановой кислоты имел т. пл. 62,5°; проба смешанного плавления этих двух препаратов анилида депрессии температуры плавления не обнаружила.

Литературные данные для *n*-валериановой кислоты: т. кип. 185,4°<sup>(5)</sup>, т. пл. анилида 63°<sup>(9)</sup>.

Синтез додецина-6. Реакция между бутилмагнийбромидом (24 г магния, 140 г бромистого бутила и 300 мл абсолютного эфира) и 1,4-дихлорбутином-2 (45 г) проводилась при —30° в описанных выше условиях.

Из трех опытов после перегонки в вакууме (30 мм) были выделены две углеводородные фракции: 35—50° (80 г) и 100—120° (50 г).

Из первой фракции, освобожденной от следов галоида обработкой раствором натрия в жидком аммиаке, после перегонки на колонке в 50 теоретических тарелок был выделен *n*-октан (41 г; выход 33%, считая на введенный в реакцию 1,4-дихлорбутин-2):

Т. кип. 125,5—125,7° (768 мм);  $n_D^{20}$  1,3972;  $d_4^{20}$  0,7028.

Литературные данные: т. кип. 125,1—126° (763,8 мм);  $n_D^{20}$  1,3980;  $d_4^{20}$  0,7038<sup>(10)</sup>.

Из второй фракции (100—120° при 30 мм), освобожденной от следов галоида нагреванием и перегонкой над натрием, после фракционированной перегонки в вакууме был выделен додецин-6 (18,5 г; 10% от теоретического, считая на исходный дихлорбутин):

Т. кип. 115—115,5° (30 мм);  $n_D^{20}$  1,4402;  $d_4^{20}$  0,7827.  $MR_D$  56,00.  $C_{12}H_{22}$  ≡. Вычислено  $MR_D$  55,61.  $EM_D$  0,39.

Найдено %: С 86,44, 86,51; Н 13,40, 13,57  
 $C_{12}H_{22}$ . Вычислено %: С 86,66; Н 13,34

Литературные данные: т. кип. 115° (30 мм);  $n_D^{20}$  1,4374;  $d_4^{20}$  0,7816<sup>(11)</sup>;  $n_D^{20}$  1,4425;  $d_4^{20}$  0,7870<sup>(12)</sup>.

При окислении додецина-6 (8 г) 68% азотной кислотой (12 мл) в присутствии азотнокислой ртути (0,2 г)<sup>(4)</sup> была получена только капроновая кислота с т. кип. 202—204° при 750 мм (3,5 г; выход 35% от теоретического); т. пл. анилида 90,5—91,5°.

Проба смешанного плавления этого анилида с анилидом синтетической капроновой кислоты депрессии не обнаружила.

Литературные данные для капроновой кислоты: т. кип. 204,2°<sup>(13)</sup>; т. пл. анилида 92°<sup>(9)</sup>.

Поступило  
15 III 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и В. Р. Скварченко, ЖОХ, 20, 295 (1950). <sup>2</sup> Р. Я. Левина и В. Р. Скварченко, Вестн. МГУ, № 5, 91 (1951).  
<sup>3</sup> T. H. Vaughn, G. F. Hennion, R. R. Vogt and J. A. Niewland, Journ.

Org. Chem., 2, 1 (1937). <sup>4</sup> E. A. Bried and G. F. Hennion, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 1717 (1938). <sup>5</sup> A. Zander, Lieb. Ann., 224, 62 (1881). <sup>6</sup> N. Drake and J. Bronitsky, Journ. Am. Chem. Soc., 52, 3718 (1930). <sup>7</sup> H. J. Waterman et W. J. Dekok, Rec. trav. chim., 52, 298 (1933). <sup>8</sup> K. N. Campbell and L. T. Eby, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 2684 (1941). <sup>9</sup> В. С. Джонсон, Р. Шеннан и Р. Рид, Органические реактивы для органического анализа, М., 1948, стр. 150. <sup>10</sup> П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 9 (1941). <sup>11</sup> E. Bried and G. E. Hennion, Journ. Am. Chem. Soc., 59, 1310 (1937). <sup>12</sup> K. N. Campbell and S. L. Eveslage, ibid., 67, 1851 (1945). <sup>13</sup> R. Gartenmeister, Lieb. Ann., 233, 277 (1886).