

Р. Я. ЛЕВИНА и Ю. С. ШАБАРОВ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АЛКИНОВ ИЗОСТРОЕНИЯ
С ЦЕНТРАЛЬНОЙ ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ —
ДИ-(ВТОРИЧНО-АЛКИЛ)-АЦЕТИЛЕНОВ

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

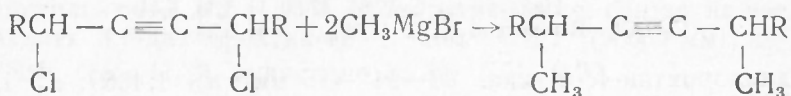
В наших предыдущих сообщениях (^{1, 2}) была описана реакция между магнийорганическими соединениями и дзупервичным ацетиленовым 1,4-дихлоридом пропаргильного типа — 1,4-дихлорбутином-2; эта реакция заключалась в обмене каждого из подвижных атомов хлора в дихлориде на радикалы магнийорганического соединения и приводила к получению ацетиленовых углеводородов нормального строения с центральным положением тройной связи:



где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇ и C₄H₉.

В настоящей работе изучалась возможность применения в той же реакции гомологов дихлорбутина — двувторичных ацетиленовых 1,4-дихлоридов — для синтеза труднодоступных и неописанных ацетиленовых углеводородов симметрично разветвленного строения с центральной тройной связью.

Установлено, что при взаимодействии метилмагнийбромида (или иодида) с 2,5-дихлоргексином-3, 3,6-дихлороктином-4 и 4,7-дихлордеццином-5 атомы хлора в каждом дихлориде обмениваются на метильную группу и образуются ди-(вторично-алкил)-ацетилены — 2,5-диметилгексин-3, 3,6-диметилоктин-4 и, соответственно, 4,7-диметилдеццин-5:



где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇.

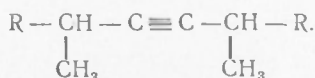
Исходные вторичные дихлориды (не описаны в литературе) легко получают действием тионилхлорида на соответствующие ацетиленовые γ-гликоли, которые в свою очередь легко синтезируются реакцией Иоича (³).

Таким образом, трехстадийным синтезом (гликоль → дихлорид → → диалкилацетилен) получен ряд разветвленных симметрично построенных ацетиленовых углеводородов с центральной тройной связью, для получения которых не существовало общего и простого метода*, почему они и не были описаны до настоящего времени.

* В реакции алкилирования ацетиленида натрия в жидком аммиаке галоидными алкилами (общий метод синтеза диалкилацетиленов) не могут быть применены галоиды разветвленного строения (⁴).

Строение полученных алкинов было подтверждено окислением их в соответствующие кислоты, идентифицированные кристаллическими производными (анилидами).

Выходы ди-(вторично-алкил)-ацетиленов составляли лишь 8—12% от теоретического; однако доступность исходных ацетиленовых дихлоридов и простота выполнения реакции позволяют считать ее пригодным и единственным методом синтеза алкинов общего строения



Экспериментальная часть

Ацетиленовые гликоли (гексин-3-диол-2,5⁽⁵⁾, октин-4-диол-3,6 и децин-5-диол-4,7) синтезировались взаимодействием диметилдихлоридоацетилена («комплекса» Июича) с альдегидами — уксусным, пропионовым и, соответственно, масляным (выходы 52,64 и 68% от теоретического).

Гексин-3-диол-2,5: т. кип. 120° (11 мм); n_D^{20} 1,4691; d_4^{20} 1,0180; MR_D 31,23, вычислено 30,95; EM_D 0,28.

Октин-4-диол-3,6: т. кип. 130° (9 мм); n_D^{20} 1,4715; d_4^{20} 0,9784; MR_D 40,67, вычислено 40,19; EM_D 0,46.

Децин-5-диол-4,7: т. кип. 147° (9 мм); n_D^{20} 1,4663; d_4^{20} 0,9455; MR_D 49,89, вычислено 49,43; EM_D 0,46.

Экзальтация молекулярной рефракции EM_D для синтезированных γ -гликолей ацетиленового ряда достигала величины 0,28—0,46, что находится в соответствии с литературными данными⁽⁶⁾.

Двувторичные ацетиленовые γ -дихлориды (2,5-дихлоргексин-3, 3,6-дихлороктин-4 и 4,7-дихлордецин-5) получались постепенным прибавлением 172 мл хлористого тионила к раствору 1 моля гликоля в 150 мл сухого пиридина при механическом перемешивании и охлаждении ледяной водой. На следующий день реакционная смесь обрабатывалась водой; образовавшийся дихлорид экстрагировался эфиром, промывался раствором соды и водой до нейтральной реакции, высушивался хлористым кальцием и после отгонки эфира перегонялся в вакууме (выходы, соответственно, 44, 50 и 60% от теоретического).

2,5-дихлоргексин-3: т. кип. 67—69° (15 мм); n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,0796; MR_D 39,66, вычислено 37,64; EM_D 2,02.

Найдено %: С 47,67, 47,80; Н 5,36, 5,44
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 47,68; Н 5,34

3,6-дихлороктин-4: т. кип. 92—94° (16 мм); n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 1,0470; MR_D 49,18, вычислено 46,88; EM_D 2,30.

Найдено %: С 53,96, 53,91; Н 6,80, 6,77
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 53,65; Н 6,75

4,7-дихлордецин-5: т. кип. 84—86° (4 мм); n_D^{20} 1,4808; d_4^{20} 1,0094; MR_D 58,38, вычислено 56,05; EM_D 2,33.

Найдено %: С 57,87, 57,74; Н 7,92, 7,82; Cl 34,08, 34,05 *
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 57,98; Н 7,79; Cl 34,23

Наличие экзальтации молекулярной рефракции является характерным свойством непредельных дихлоридов аллильного или пропаргиль-

* Одновременное определение углерода, водорода и хлора производилось по методу М. О. Коршун и Н. С. Шевелевой (?).

ного типа с кратной (двойной⁽⁸⁾) или тройной⁽⁵⁾) связью в середине углеродной цепи.

Все полученные дихлоралкины в литературе не описаны.

Синтез 2,5-диметилгексина-3 (диизопропилацетилена). К метилмагнийбромиду (18 г магния, 110 г бромистого метила и 300 мл абсолютного эфира) прибавлялся в течение 30 мин. при -10° и постоянном перемешивании эфирный раствор 2,5-дихлоргексина-3 (38 г). Реакционная смесь перемешивалась еще 1 час при охлаждении и 2 часа при комнатной температуре. Разложение производилось (на следующий день) разбавленной (2*N*) уксусной кислотой. После отгонки эфира от промытой до нейтральной реакции и высушенной хлористым кальцием эфирной вытяжки и перегонки остатка была выделена углеводородная фракция (5 г) с широким интервалом температуры кипения ($90-120^\circ$). Из 15 г этой фракции, освобожденной от следов галоида нагреванием и перегонкой над натрием, был выделен после перегонки на колонке в 50 теоретических тарелок 2,5-диметилгексин-3 (5,5 г; выход 7,5% от теоретического, считая на введенный в реакцию 2,5-дихлоргексин-3): т. кип. $104-104,5^\circ$ (755 мм)*; n_D^{20} 1,4175; d_4^{20} 0,7288; MR_D 38,06, вычислено 37,14; EM_D 0,92.

Найдено %: С 87,06, 87,04; Н 12,85, 12,91
C₈H₁₄. Вычислено %: С 87,18; Н 12,82

2,5-диметилгексин-3 в литературе не описан.

Окисление 2,5-диметилгексина-3 (3 г) 68% азотной кислотой (9 г) в присутствии азотнокислой ртути (0,2 г)⁽⁹⁾ привело к образованию только изомасляной кислоты с т. кип. $152-154^\circ$ при 753 мм (2,4 г; выход 49% от теоретического); аниlid ее плавился при $104-104,5^\circ$. Проба смешанного плавления этого анилида с анилидом синтетической изомасляной кислоты депрессии температуры плавления не обнаружила.

Литературные данные для изомасляной кислоты: т. кип. $153,5-154,5^\circ$ (760 мм)⁽¹⁰⁾; т. пл. анилида 105° ⁽¹¹⁾.

Синтез 3,6-диметилоктина-4 (дивторично-бутилацетилена). Реакция между 3,6-дихлороктином-4 (42 г) и метилмагниййодидом (24 г магния, 145 г иодистого метила) производилась в указанных выше условиях, но при охлаждении ледяной водой. Из трех опытов после отгонки эфира и перегонки остатка над натрием была получена углеводородная фракция (25,5 г) с т. кип. $135-155^\circ$. Перегонкой на колонке в 40 теоретических тарелок из этой фракции был выделен 3,6-диметилоктин-4 (12 г; 12% от теоретического, считая на введенный в реакцию 3,6-дихлороктин-4): т. кип. $150,1^\circ$ (753,3 мм); n_D^{20} 1,4288; d_4^{20} 0,7530; MR_D 47,30, вычислено 46,38; EM_D 0,92.

Найдено %: С 86,94, 86,85; Н 13,32, 13,13
C₁₀H₁₈. Вычислено %: С 86,88; Н 13,12

3,6-диметилоктин-4 в литературе не описан.

Окислением 3,6-диметилоктина-4 (5 г) 68% азотной кислотой (8 мл) в присутствии азотнокислой ртути (0,2 г)⁽⁹⁾ была получена только метилэтилуксусная кислота с т. кип. $172-174^\circ$ при 760 мм (2,5 г; выход 33% от теоретического), аниlid которой имел т. пл. $109,5^\circ$.

* Кроме 2,5-диметилгексина-3 с т. кип. $104-104,5^\circ$, были получены еще две фракции: нижекипящая с т. кип. $90-104^\circ$ (755 мм) и n_D^{20} 1,4240 (3,8 г) и вышекипящая с т. кип. $104,5-112,5^\circ$ (755 мм) и n_D^{20} 1,4323 (2,8 г). Из этих фракций не удалось выделить второго возможного продукта реакции, диенового углеводорода, который мог образоваться в результате полной аллильной перегруппировки исходного дихлорида⁽¹⁾.

Проба смешанного плавления этого анилида с анилидом специально синтезированной метилэтилуксусной кислоты депрессии не обнаружила.

Литературные данные для метилэтилуксусной кислоты: т. кип. 173—174° (12); т. пл. анилида 110° (13).

Синтез 4,7-диметилдецина-5 (дивторично-амилацетилен). Реакция между метилмагниййодидом (24 г магния, 145 г иодистого метила) и 4,7-дихлордецином-5 (62 г) проводилась по той же методике, какая применялась в синтезе 3,6-диметилоктина-4. Из трех опытов было собрано 32 г фракции с т. кип. 102—107° при 51 мм, освобожденной от следов галоида, из которой перегонкой на колонке в 30 теоретических тарелок был выделен 4,7-диметилдецин-5 (12 г; выход 8% от теоретического, считая на введенный в реакцию 4,7-дихлордецин-5): т. кип. 188,7—189,5° (761 мм); n_D^{20} 1,4394; d_4^{20} 0,7727; MR_D 56,65, вычислено 55,61; EM_D 1,04.

Найдено %: С 87,05, 86,87; Н 13,13, 13,19
C₁₂H₂₂. Вычислено %: С 86,66; Н 13,34

4,7-диметилдецин-5 в литературе не описан.

Единственным продуктом окисления углеводорода (12 г) упомянутым выше способом оказалась метилпропилуксусная кислота с т. кип. 192—194° при 761 мм (5,1 г; выход 30% от теоретического), анилид которой имел т. пл. 94,5—95°. Проба смешанного плавления этого анилида с анилидом специально синтезированной метилпропилуксусной кислоты депрессии не обнаружила.

Литературные данные для метилпропилуксусной кислоты: т. кип. 193° (748 мм) (14); т. пл. анилида 95,2° (15).

Синтезированные нами 2,5-диметилгексин-3, 3,6-диметилоктин-4 и 4,7-диметилдецин-5 (диизопропилацетилен, дивторично-бутилацетилен и дивторично-амилацетилен) характеризуются более высокими экзальтациями молекулярной рефракции* (EM_D 0,9—1,0), чем изомерные им алкины нормального строения, также имеющие тройную связь в центре углеродной цепи — октин-4, децин-5 и додецин-6 (дипропилацетилен, дибутилацетилен и диамилацетилен) (EM_D 0,3—0,4 (2)), и резко отличаются от них по своим константам.

Поступило
19 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и В. Р. Скварченко, ЖОХ, 20, 295 (1950).
² Р. Я. Левина и Ю. С. Шабаров, ДАН, 84, № 3 (1952). ³ Ж. И. Иоцич, ЖРХО, 34, 242 (1902). ⁴ Р. Я. Левина и Е. А. Викторова, Усп. хим., 21, 280 (1952). ⁵ Р. Я. Левина и Ю. С. Шабаров, Уч. зап. МГУ, в. 151, кн. 8, 115 (1951). ⁶ В. Н. Крестинский и Н. Персианцева, Вер., 63, 180 (1929).
⁷ М. О. Коршун и Н. С. Шевелева, ДАН, 60, 63 (1948). ⁸ Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Ю. Б. Каган и Е. Г. Трещова, ЖОХ, 19, 62 (1949); 20, 419 (1950). ⁹ E. Bried and G. F. Hennion, J. Am. Chem. Soc., 60, 1717 (1938). ¹⁰ В. В. Марковников, Lieb. Ann., 138, 386 (1866). ¹¹ В. С. Джонсон, Р. Шенна и Р. Рид, Органические реактивы для органического анализа, М., 1948, стр. 150. ¹² Синтезы органических препаратов, Сборн. 1, М., 1949, стр. 268. ¹³ Р. Шрайнер и Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, М., 1950, стр. 217. ¹⁴ А. М. Зайцев, Lieb. Ann., 193, 351 (1878). ¹⁵ M. Hommelen, Belg. Bl. Soc. Chim., 42, 249 (1933).
¹⁶ K. N. Campbell and S. L. Eveslage, J. Am. Chem. Soc., 62, 1800 (1940); 67, 1851 (1945). ¹⁷ G. F. Hennion and T. F. Banigan, ibid., 68, 1381 (1946).

* По литературным данным, диалкилацетилены, имеющие один разветвленный радикал по соседству с тройной связью, также обладают высокими экзальтациями молекулярных рефракций (16, 17).