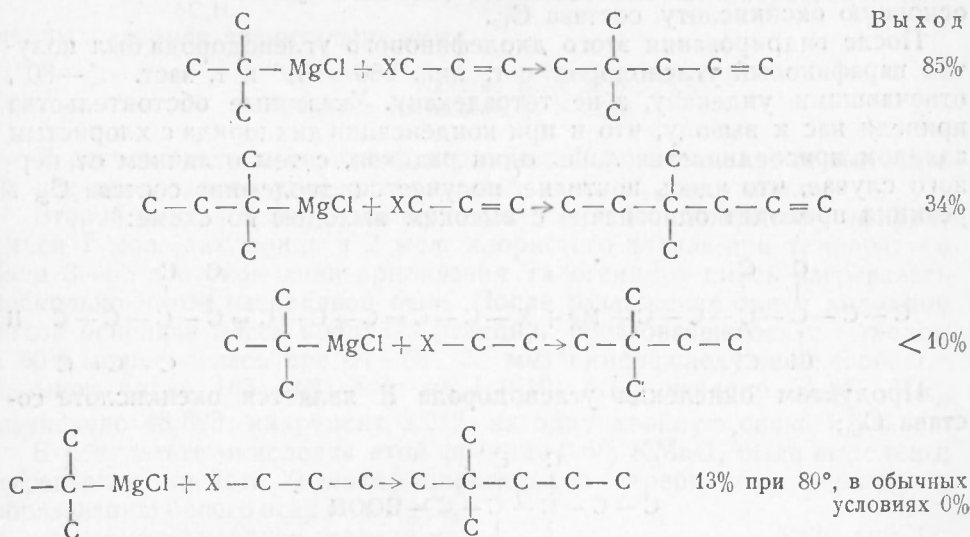


Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и М. П. ШЕБАНОВА

**О КОНДЕНСАЦИИ 3,4-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИХЛОРГЕКСАНА
С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ Mg**

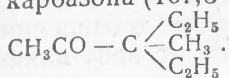
Как известно, третичные магнийгалоидалкилы реагируют с аллилгалогенидами с высокими выходами (1), в то время как в случае предельных галоидалкилов выход продуктов конденсации резко снижается (2) вследствие дегидрогалогенирования третичных галоидалкилов.



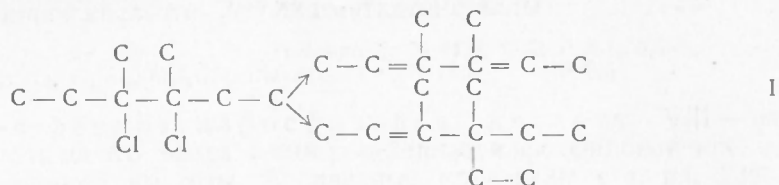
Представлялось интересным исследовать поведение в этой реакции двутретичных дигалоидалкилов. Нами был выбран 3,4-диметил-3,4-дихлоргексан, для получения которого из пинакона метилэтилкетона была разработана методика синтеза, обеспечившая высокие выходы этого дихлорида.

При приливании к Mg-хлорэтилу смеси дихлорида с эфиром главным продуктом реакции оказался диолефин состава C₈, побочным (получившимся с выходом порядка 30%) — олефин состава C₁₀; предельного углеводорода состава C₁₂ не получилось вовсе.

При окислении олефина состава C₁₀ были получены: уксусная кислота и кетон состава C₈, который по температуре плавления его семикарбазона (167,5°) можно было идентифицировать с кетоном строения (3)



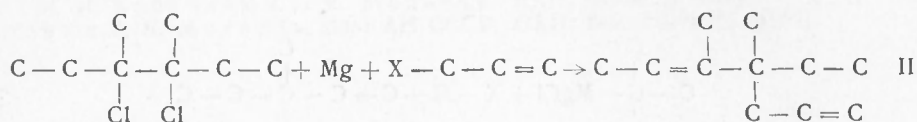
Следовательно, реакция здесь прошла по схеме:



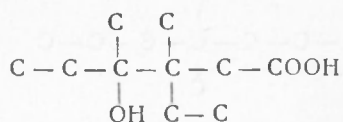
т. е. при одновременном присоединении одного радикала этила и отщеплении HCl. (Если бы отщепление предшествовало конденсации с C₂H₅Cl, то образовавшийся аллильный хлорид, вероятно, изомеризовался бы.)

При приливании к Mg в эфире смеси дихлорида с хлористым аллилом был получен с выходом около 60% диолефиновый углеводород, который, в отличие от диолефинового углеводорода, получившегося в первой реакции, не давал продуктов конденсации с малеиновым ангидридом. Первоначально мы приняли этот углеводород за продукт конденсации с дихлоридом двух аллильных радикалов (чему способствовали близость удельных весов и коэффициент преломления известных ундекадиенов и тетрадекадиенов). Однако при окислении диолефинового углеводорода для определения его строения мы получили не ожидавшуюся двухосновную кислоту состава C₁₂, а одноосновную оксикислоту состава C₁₀.

После гидрирования этого диолефинового углеводорода был получен парафиновый углеводород с т. кип. 180—181° и т. заст. < -80°, отвечающими ундекану, а не тетрадекану. Указанные обстоятельства привели нас к выводу, что и при конденсации дихлорида с хлористым аллилом присоединяется лишь один радикал, с тем отличием от первого случая, что здесь почти не получается диолефина состава C₈, а реакция проходит однозначно с высоким выходом по схеме:



Продуктом окисления углеводорода II является оксикислота состава C₁₀:



3,4-диметил-3,4-дихлоргексан. Пинакон получался из метилэтилкетона восстановлением его Mg-стружками в присутствии HgCl₂ в растворе бензола (4) с выходом до 40% (при восстановлении метилэтилкетона Na по Г. Лавриновичу (5) выход пинакона не превышал 10%). Пинакон представлял собой масло с т. кип. 198—203°; d_4^{20} 0,933; n_D^{20} 1,4536; MR_D найдено 42,34, MR_D вычислено 42,2; процент гидроксильных групп по Чугаеву — Церевитинову найдено 22,30, для C₈H₁₈O₂ вычислено 23,3.

Дихлорид получался насыщением пинакона сухим HCl в присутствии P₂O₅ (6). Было установлено, что максимальный выход (50% теории) дихлорида с т. кип. 68—73° при 20 мм с содержанием хлора, определяемого по Степанову, 96,5% достигается в случае добавления к пинакону (малыми порциями) P₂O₅ в количестве 25% от веса пина-

кона (при большем количестве P_2O_5 идет дегидратация пинакона, при меньшем частично остается нехлорированный пинакон).

Синтезы: 3,4-диметил-4-этилгексена-2 и 3,4-диметил-4-этилгептана. К гриньярову реагенту, полученному из двух мол. C_2H_5Cl , была прилита 1 мол. дихлорида в эфирном растворе. Реакция проводилась при температуре 10—15°.

Продукт реакции был разложен водой и по отгонке эфира разбит на три примерно равные фракции разгонкой в вакууме (5 мм): I фракция — т. кип. до 40°, II фракция 40—45°, III фракция 50—55°.

Все три фракции и особенно I и III (где содержался, повидимому, димер 3,4-диметилгексадиена-2,4) конденсировались с малеиновым ангидридом.

II фракция после перегонки ее над Na для отделения от примеси диолефинов имела следующие свойства: т. кип. 40—45° при 5 мм; d_4^{20} 0,749; n_D^{20} 1,4290; MR_D найдено 48,15; для $C_{10}H_{20}$ MR_D вычислено 46,18.

Для доказательства строения этого олефина было проведено его окисление 0,5% $KMnO_4$. В результате окисления были получены: уксусная кислота (была доказана образованием уксусноэтилового эфира с т. кип. по Сиволобову 78°) и кетон с камфарным запахом, семикарбазон которого, после перекристаллизации из водно-спиртового раствора, плавился при 167,5°. Т. пл. семикарбазона кетона строения

$CH_3 - CO - C \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$ 168°. Температуры плавления семикарбазонов изомерных кетонов значительно ниже.

Найдено %: N 22,76, 22,83
 $C_9H_{19}ON_3$. Вычислено %: N 22,70

В результате многократных перегонок III фракции над Na выделить из нее предельного углеводорода состава $C_{12}H_{26}$ не удалось.

Второй синтез проводился приливанием к Mg, покрытому эфиром, смеси 1 мол. дихлорида и 2 мол. хлористого аллила при температуре бани 3—5°. По окончании приливания галогенидов смесь нагревалась несколько часов на водяной бане. После разложения смеси холодной водой основная масса продукта реакции, образовавшегося с выходом в 60%, перегонялась при 64—68° (3,5 мм) и имела следующие свойства: бромное число 165; d_{20}^{20} 0,804; n_D^{20} 1,4610; MR_D найдено 51,81, MR_D вычислено 48,598; инкремент 3,212; на одну двойную связь 1,606.

В результате окисления этой фракции 0,5% $KMnO_4$ были выделены: муравьиная кислота (идентифицирована по серебряному зеркалу и образованию белого осадка с $HgCl_2$)

и высокомолекулярная жидкая кислота, не растворявшаяся в воде и не перегонявшаяся с водяным паром. Титрование этой кислоты спиртовой щелочью показало, что это не двухосновная тетразамещенная адипиновая кислота, как мы ожидали, а одноосновная кислота.

Кислота была нейтрализована избытком 8% NH_4OH , и избыток аммиака удален испарением. Затем для первого осаждения было добавлено 5 см³ 4% $AgNO_3$ и при последующих осаждениях добавлялось такое же количество $AgNO_3$. Осадок каждый раз отфильтровывался, перекристаллизовывался из горячей воды, сушился в вакуум-эксикаторе до постоянного веса и сжигался. Были получены следующие результаты (см. табл. 1).

Таблица 1

№ осаж- дения	Колич. Ag-соли в г	Колич. Ag в г	Ag в соли в %
1	0,0430	0,0160	37,2
2	0,3463	0,1256	36,3

Двухосновной кислоте состава C_{12} отвечает содержание Ag 48,6%, оксикислоте состава $C_{10}H_{20}O_3$ —36,6% Ag, что соответствует данным анализа.

Фракция диолефинового углеводорода в количестве 35 г была подвергнута гидрированию над никелем Ренея при 180° и давлении 185—190 атм. Продукт гидрирования обладал следующими свойствами: т. заст. ниже -80° ; т. кип. $180-181^\circ$; d_{20}^{20} 0,7632; n_D^{20} 1,4287; MR_D найдено 52,737; MR_D вычислено 52,998.

Найдено %: С 84,66, 84,44; Н 15,38, 15,41
 $C_{11}H_{24}$. Вычислено %: С 84,618; Н 15,384

Поступило
 7 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. C. Whitmore and A. N. Homeyer, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4555 (1933); Л. Либерман и Б. А. Казанский, ДАН, **40**, 353 (1943). ² F. Späth, Monatsheft, **34**, 1965 (1913); A. Bigden, Inaugural Diss. Upsala, 1916. ³ B. Nyberg, Ber., **55**, 1962 (1922). ⁴ В. Дж. Хиккинботтом, Реакции органических соединений; 1939, стр. 177. ⁵ Г. Лавринович, ЖРХО, **24**, 204 (1892). ⁶ Fumina, C., 1001 (1910).