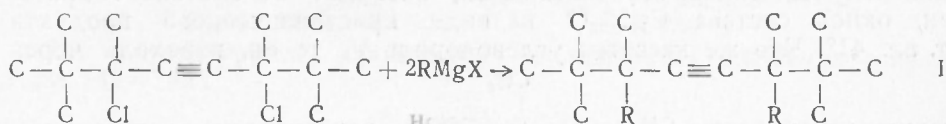


Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Л. Н. ЛАВРИЩЕВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАГНИЙ-ГАЛОИДАЛКИЛОВ  
С ДИГАЛОИДГИДРИНАМИ ДВУТРЕТИЧНЫХ  $\gamma$ -АЦЕТИЛЕНОВЫХ  
ГЛИКОЛЕЙ

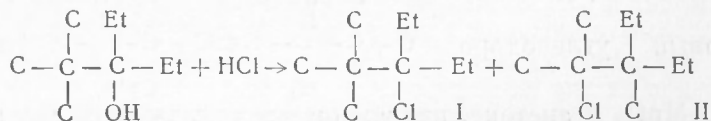
Синтез высокомолекулярных углеводородов с двумя и большим числом четвертичных углеродных атомов представляет значительный интерес. Этот синтез, очевидно, мог бы осуществляться конденсацией по схеме Гриньяра—Вюрца магний-галоидалкилов с дихлоридами  $\gamma$ -ацетиленгликолей в случае подбора компонент, при взаимодействии которых нежелательные побочные реакции дегидрохлорирования и изомеризации тройной связи, если и имеют место, то в небольшой степени. Эта задача еще не разрабатывалась, повидимому, потому, что при взаимодействии  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  с 2,5-диметил-2,5-дихлор-3-гексином вместо ожидавшегося ими 2,2,5,5-тетраметил-3-гексина был получен в качестве единственного продукта реакции твердый полимер<sup>(1)</sup>.

Нами в настоящем исследовании были синтезированы двутретичные ацетиленгликоли из: 1) диизопропилкетона и 2) пинаколина. При гидрохлорировании первого ацетиленгликоля вместо дихлорида получился соответственный диэнин, который при хранении осмолялся и полимеризовался. Второй ацетиленгликоль дал стойкий кристаллический дихлорид, реагировавший с  $\text{RMgX}$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$  и т. д., как мы первоначально предположили по уравнению

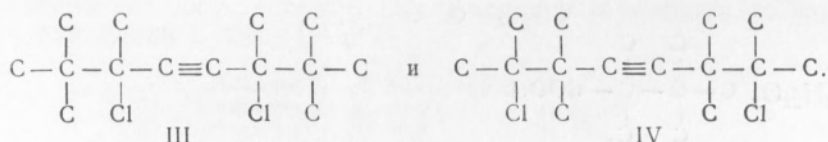


Однако окисление исходного дихлорида и полученных углеводородов показало нам, что реакция здесь протекает по более сложной схеме.

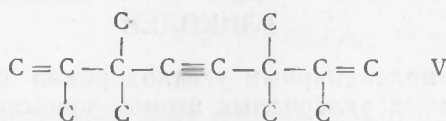
Недавно Г. Браун и Р. Флетчер<sup>(2)</sup> установили, что при гидрохлорировании третичных разветвленных спиртов обычно проходит их изомеризация и, например, 2-2-диметил-3-этилпентанол-3 наряду с ожидавшимся хлоридом I дает и продукт изомеризации II:



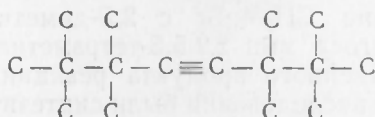
Аналогичным образом, как оказалось, протекала реакция и у нас при гидрохлорировании ацетиленгликоля, что привело к образованию двух дихлоридов III и IV.



Из них лишь первый дихлорид, с галоидами в  $\beta$ -положении к тройной связи, реагировал с  $\text{RMgX}$  и давал по уравнению I соответственные ацетиленовые углеводороды с четырьмя четвертичными атомами углерода. Второй дихлорид, с галоидами в  $\gamma$ -положении к тройной связи, с  $\text{RMgX}$  не конденсировался, что отвечает недавно установленной А. Д. Петровым, М. А. Чельцовой и Е. А. Чернышевым<sup>(3)</sup> полной неактивности галоидгидринов — не только третичных, но и первичных с двойной связью в  $\gamma$ -положении (что же касается активности галогенидов с тройной связью в  $\gamma$ -положении, то какие-либо данные по этому вопросу до настоящего времени в литературе полностью отсутствовали). Дихлорид IV лишь дегидрохлорировался в диеновый углеводород с несопряженными связями V



При  $\text{R} = \text{CH}_3$  этот углеводород состава  $\text{C}_{14}$  было трудно отделить разгонкой от ацетиленового углеводорода состава  $\text{C}_{16}$ . Поэтому углеводороды эти были идентифицированы в смеси по результатам их окисления 4,5%  $\text{KMnO}_4$  в сильно щелочной среде. Даже в этих жестких условиях ацетиленовый углеводород состава  $\text{C}_{16}$



не дал ожидавшейся нами кислоты  $\text{C}-\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}$ .

Была получена лишь образовавшаяся, очевидно вследствие гидратации, окись состава  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$  в виде кристаллического продукта с т. пл.  $41^\circ$ . Что же касается углеводорода V, то он, переходя через

стадию кетокислоты  $\text{CH}_3-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}$ , дал диметилмалоновую ки-

слоту с т. пл.  $191^\circ$ , легко образовывавшую амид с т. пл.  $264-266^\circ$ .

При синтезе высших гомологов ряда состава  $\text{C}_{18}$  и  $\text{C}_{22}$  действием  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{MgBr}$  мы уже смогли достаточно удовлетворительно освободиться от подмеси углеводорода V разгонкой. Интересно отметить, что более высокомолекулярный и не столь симметричный

ацетиленовый углеводород  $\text{C}-\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{C}_4}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{C}_4}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}$  окислялся

уже 2%  $\text{KMnO}_4$  в ацетоне, причем он в этих условиях дал как дикетон

состава  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$   $\text{C}-\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{C}_4}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}-\underset{\text{C}_4}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}$ , так и кислоту состава

ва  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$   $\text{C}-\underset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{C}_4}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}$ .

Ацетиленовые углеводороды с четырьмя четвертичными углеродами гидрировались с большим трудом лишь под высоким давлением водорода и только до соответственных олефиновых углеводородов (по данным спектров комбинационного рассеяния света). Брома эти олефины не присоединяли.

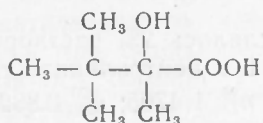
Гликоль 2,2,3,6,7,7-гексаметил-октин-4-диол-3,6 готовился по Иоичу в условиях методики, детализированной Ю. С. Залькинд и С. М. Лабузовым (4). Из 102 г Mg, 487 г C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br, 140 л ацетилена и 246 г пинаколина было получено 169,6 г гликоля, что составляет 61% от теоретического, т. пл. 74° (Иоич указал т. пл. 64°). 226 г (1 мол.) гликоля были растворены в 550 мл CCl<sub>4</sub>, прибавлено для связывания образующейся воды 41 г CaCl<sub>2</sub> и в течение 17 час. при температуре 0—3° пропускался газообразный HCl. Реакция была закончена при привесе 68 г (теоретически требовалось 73 г). Избыток HCl выдувался азотом, затем раствор встряхивался с поташом, отфильтровывался от поташа и CCl<sub>4</sub> и отгонялся. Остаток закристаллизовался. Получено 145 г (выход 56% от теоретического). После перекристаллизации из петролейного эфира этот не описанный в литературе дихлорид имел т. пл. 113°.

Найдено %: С 63,96; 64,00; Н 9,34; 9,32  
C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: С 63,86; Н 9,15

Дихлорид удалось окислить лишь 5% щелочным раствором KMnO<sub>4</sub> при нагревании на водяной бане. 15 г дихлорида были суспендированы в растворе 6,5 г КОН в 350 мл воды. Затем порциями было добавлено 69 г KMgO<sub>4</sub>. Нейтральные продукты отгонялись с водяным паром, отогнавшийся маслянистый слой вскоре закристаллизовался и по температуре плавления был идентифицирован как исходный гликоль. Раствор солей кислот был упарен досуха и разложен 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кислоты экстрагированы эфиром; после отгонки эфира была получена глицериноподобная жидкость, из которой выпали кристаллы. После трехкратной перекристаллизации из смеси хлороформа—ацетона они имели т. пл. 140—141°.

Найдено %: С 57,00; 57,05; Н 9,83; 9,76  
C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 57,51; Н 9,65

По литературным данным (5), оксикислота строения имеет т. пл. 141—142°.



Взаимодействие дихлорида с CH<sub>3</sub>MgBr. CH<sub>3</sub>MgBr был приготовлен из 48 г Mg, после чего к нему в течение 3 час. было добавлено 129,5 г дихлорида, а затем смесь нагревалась в течение 8 час. на водяной бане. После разложения разведенной HCl и льдом продукт перегонялся под вакуумом. После четырех перегонок было выделено 47,1 г продукта с т. кип. 65—67,5° (2 мм). Ввиду того, что продукт являлся смесью указанных выше углеводородов, мы не приводим его коэффициента рефракции и удельного веса.

19 г фракции 65—67,5° были окислены щелочным 4,5% KMnO<sub>4</sub> при нагревании на водяной бане. Нейтральные продукты отогнаны с водяным паром. Получено 7 г маслянистой жидкости, из которой при охлаждении выпали кристаллы. После перекристаллизации из водного спирта они имели т. пл. 41—42°.

Найдено %: С 80,77; 80,79; Н 12,77; 12,74  
C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O. Вычислено %: С 80,60; Н 12,69  
C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O. Вычислено %: С 80,0; Н 13,3

Кристаллы не обесцвечивали брома, не было найдено в них двойной связи и оптическими методами.

Раствор солей кислот упарен досуха и разложен 20%  $H_2SO_4$ . Экстрагировано трижды эфиром. После обычной обработки эфирной вытяжки получены кристаллы (3 г). После перекристаллизации из петролейного эфира кислота имела т. пл. 191°.

Найдено %: C 45,86; 45,86; H 6,31; 6,19  
 $C_5H_8O_4$ . Вычислено %: C 45,45; H 6,10

Получен амид кислоты, который после перекристаллизации из воды имел т. пл. 264—266°.

Литературные данные<sup>(6)</sup> для диметилмалоновой кислоты: т. пл. 192—193°; амид т. пл. 261°, 269°.

Взаимодействие дихлорида с  $C_2H_5MgBr$ .  $C_2H_5MgBr$  был приготовлен из 44 г Mg и 248 г  $C_2H_5Br$ . 100 г дихлорида были растворены в эфире и добавлены в течение 2 1/2 час. при охлаждении ледяной водой. После нагревания на водяной бане в течение 7 час. реакционная масса разложена как обычно.

Продукт перегонялся под вакуумом, в результате чего выделено 39 г продукта с т. кип. 90,5—95° (5 мм), что составляет 42% от теоретического. Остаток с т. кип. 95—127° составляет 27 г. Фракция 90,5—95° (5 мм) или 77,5—78,5° (2 мм) имела следующие константы:  $n_D^{20}$  1,4830;  $d_4^{20}$  0,8176.

Найдено %: C 86,38; 86,18; H 13,68; 13,44  
 $C_{18}H_{34}$ . Вычислено %: C 86,32; H 13,68

Углеводород гидрировался над Ni катализатором при 180° и начальном давлении 115 атм. Получен продукт с т. кип. 237—239°;  $n_D^{20}$  1,4392;  $d_4^{20}$  0,7820.

При взаимодействии дихлорида с т. пл. 113° с бромистым аллилом получен углеводород с т. кип. 50—52° (0,5 мм),  $n_D^{20}$  1,4942;  $d_4^{20}$  0,8297.

Продукт гидрирования  $C_{20}H_{40}$  имел т. кип. 246—249° (760 мм);  $n_D^{20}$  1,4398;  $d_4^{20}$  0,7850.

При взаимодействии дихлорида с т. пл. 113° с  $C_4H_9MgCl$  в описанных выше условиях получен углеводород с т. кип. 101—103,5° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4753;  $d_4^{20}$  0,8511, с выходом 22% от теоретического, считая на дихлорид.

12 г углеводорода окислялось 2% раствором  $KMnO_4$  в ацетоне.

В результате получено 6 г нейтрального продукта красного цвета с т. кип. 145—155° (8 мм);  $n_D^{20}$  1,4705;  $d_4^{20}$  0,8828.

Найдено %: C 78,31; 78,25; H 11,57; 11,56  
 $C_{22}H_{42}O_2$ . Вычислено %: C 78,04; H 12,60

Раствор солей кислот упаривался досуха, затем разлагался 20%  $H_2SO_4$  и экстрагировался эфиром. Эфир отогнан и сделано дробное осаждение серебряных солей.

Найдено %: Ag 36,73  
 $C_{11}H_{21}O_2Ag$ . Вычислено %: Ag 36,76

Поступило  
2 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Hennion, T. Vanigan, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1202 (1946). <sup>2</sup> G. Вран, R. Fletcher *ibid.*, **73**, 1317 (1951). <sup>3</sup> А. Д. Петров, М. А. Чельцова, Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, № 6 (1952). <sup>4</sup> Ю. С. Залькинд, С. М. Лабузов, ЖОХ, **9**, 1524 (1939). <sup>5</sup> A. Richard, Ann. de chim., (8), **21**, 384 (1910). <sup>6</sup> W. Königs, J. Hörlin, Ber., **26**, 2049 (1893); E. Fischer, A. Dilthey, Ber., **35**, 855 (1902).