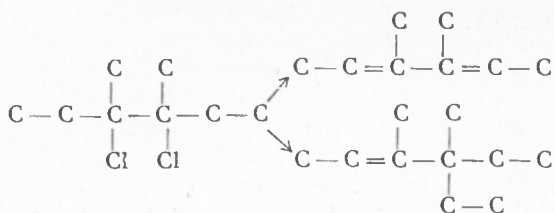


А. М. КУРИШКО

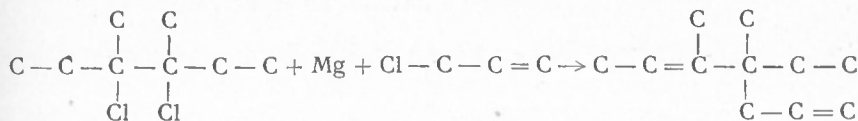
КОНДЕНСАЦИЯ ТЕТРААЛЛИЛИРОВАННЫХ ДВУТРЕТИЧНЫХ ДИГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ С ИОДИСТЫМ МЕТИЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 IV 1954)

Литературные сведения по вопросу о конденсации двутретичных дигалоидопроизводных с галоидными алкилами под действием магния весьма ограничены. Так, А. Д. Петров и М. П. Шабанова⁽¹⁾ при взаимодействии этилмагнийхлорида с 3,4-диметил-3,4-дихлоргексаном вместо ожидаемого углеводорода с двумя четвертичными углеродными атомами получили в качестве главного продукта реакции диолефин состава C_8H_{14} и как побочный продукт олефин состава $C_{10}H_{20}$. Таким образом, здесь превалирует процесс дегидрогалогенирования над процессом конденсации, что авторы выражают следующей схемой реакции:



При взаимодействии того же дигалоидопроизводного с хлористым аллилом и магнием (при проведении реакции в одну стадию) те же авторы⁽¹⁾ получили с выходом около 60% диолефин состава $C_{11}H_{20}$ по следующей схеме реакции:



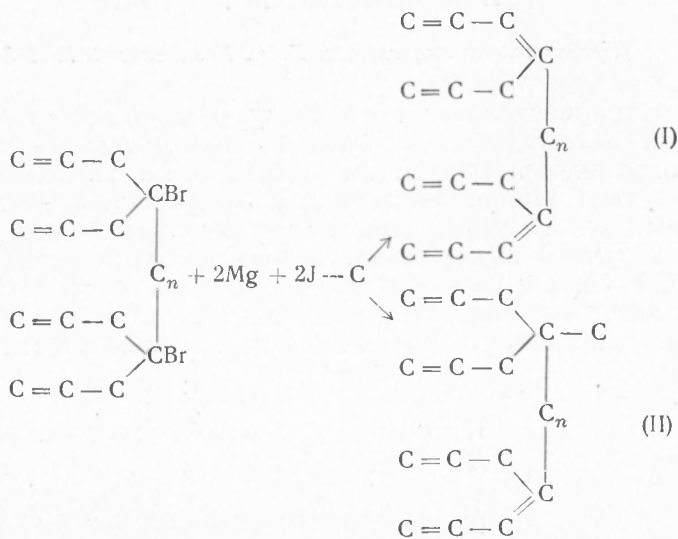
При взаимодействии 2,5-диметил-2,5-дихлоргексина-3, $(CH_3)_2 - CHC \equiv$
 $\equiv C - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - (CH_3)_2$, с метилмагнийбромидом Генион и Бениген⁽²⁾

вместо ожидаемого углеводорода с двумя четвертичными атомами 2,2,5,5-тетраметилгексина-3 получили в качестве единственного продукта реакции твердый полимер, возможно, вследствие количественной изомеризации тройной связи в сопряженную диеновую, что способствовало легкой полимеризации.

При реакции этилмагнийбромидом с 3,6-дихлор-2,2,3,6,7,7-гексаметилоктином-4 А. Д. Петров и Л. Н. Лаврищева⁽³⁾ получили в качестве главного продукта ацетиленовый углеводород с четырьмя четвер-

тичными углеродными атомами состава $C_{18}H_{34}$. Побочным продуктом этой реакции оказался диеновый углеводород $C_{14}H_{24}$ с несопряженными связями.

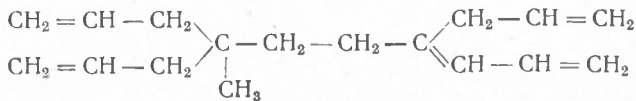
В данной работе изучался вопрос о конденсации тетрааллилированных двутретичных дибромпроизводных, а именно 4,7-дибром-4,7-диаллил-1,9-декадиена и 4,13-дибром-4,13-диаллил-1,15-гексадекадиена, с иодистым метилом в присутствии магния. Нами установлено, что эти дибромиды в данном процессе в основном дегидрогалогенируются с последующим осмолением образующихся гексаеновых углеводов. Имеющий здесь место процесс конденсации проходит только за счет одного галоида двугалоиднопроизводного с образованием пентаеновых углеводов с одним четвертичным углеродным атомом (I) с выходом 20 и 14%, считая на исходный дибромид. Процесс проходит по схеме:



Гексаеновые углеводороды (II), образующиеся в данном процессе, выделить не удалось, так как они полностью полимеризуются с образованием каучукообразной смолы.

Экспериментальная часть

Синтез 4-метил-4,7-диаллил-1,7,9-декатриена.



Углеводород состава $C_{17}H_{26}$ получен нами путем взаимодействия тетрааллилированного двутретицевого дибромбутана 4,7-дибром-4,7-диаллил-1,9-декадиена с иодистым метилом и магнием в одну стадию.

Упомянутый дибромид в литературе не описан и получается из описанного нами тетрааллил-γ-бутандиола $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2)_2 \cdot \text{CON}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CON}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_2$ ⁽⁴⁾ путем взаимодействия с трехбромистым фосфором по следующей методике. К 100 г тетрааллил-γ-бутандиола в смеси с 33 г пиридина, разведенных в абсолютном эфире в отношении 1:1, при охлаждении до -10 — 12° и механическом перемешивании добавлялось по каплям 107 г трехбромистого фосфора (50% избытка) в эфирном растворе. После сливания компонентов

реакционная смесь нагревалась в продолжение 4 час. и оставлялась на ночь. Для освобождения от избыточного PBr_3 реакционная смесь обрабатывалась водой, и эфирный раствор продукта реакции промывался последовательно раствором соды и водой и сушился хлористым кальцием. Полученное дигалоидпроизводное является продуктом нестойким, медленно разлагающимся при комнатной температуре и бурно при температуре 120° . Ввиду невозможности получения дибромпроизводного в чистом виде путем вакуумной разгонки в дальнейший синтез вовлекался неразогнанный продукт. Содержание дибромпроизводного в продукте контролировалось по содержанию галоида путем анализа по Степанову. В полученном нами продукте галоида оказалось 36,0% (рассчитано галоида в дибромиде 42,5%).

Полученный дибромид, содержащий в соответствии с анализом около 120 г чистого продукта, был пущен во взаимодействие с иодистым метилом и магнием. Весь серый продукт дибромид в эфирном растворе смешивался с 90 г иодистого метила и смесь добавлялась по каплям при перемешивании к 15,5 г металлического магния, к которому в количестве, способствующем конденсации реагента, добавлено 1 г Cu_2J_2 . После сливания компонентов реакции и нагревания в течение 2 дней смесь разлагалась водой. Ввиду того что в полученном продукте реакции оказался галоид в количестве 4,51%, что говорит о наличии не вступившего в реакцию дибромид, продукт был дополнительно подвергнут взаимодействию (по Вюрцу) с 15 г иодистого метила в присутствии 2,5 г натрия и 0,5 г Cu_2J_2 в продолжение 8 час. при нагревании и перемешивании.

Продукт реакции после разложения водой, сушки хлористым кальцием и отгонки эфира подвергнут вакуумной разгонке над Na при давлении 2 мм. Получены следующие фракции: I — т. кип. $99-101^\circ$, 12 г; II — $101-109^\circ$, 10,5 г; III — $109-130^\circ$, 4,5 г; остаток в виде смолистой каучукообразной массы 45 г.

При повторной вакуумной разгонке I и II фракций при давлении 2 мм получено 15 г (выход 20,0%) продукта с т. кип. $99,8-100,2^\circ$.

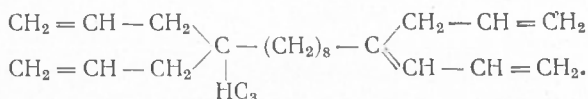
Найдено d^{16}_D 0,8549; M 229,08 (для $C_{17}H_{26}$ вычислено M 230,4); n^{16}_D 1,4948; MR 78,56 (для $C_{17}H_{26}F_5$ вычислено M 78,37).

Найдено %: C 88,24; 88,20; H 1,66; 11,63

$C_{17}H_{26}$. Вычислено %: C 88,62; H 11,38

Бромное число найдено 800,8. Вычислено для $C_{17}H_{26}F_5$ 800.

Синтез 4-метил-4,13-диаллил-1,13,15-гексадекатриена.



Углеводород состава $C_{23}H_{38}$ получен нами взаимодействием тетрааллилированного двутретичного дибромдекана 4,13-дибром-4,13-диаллил-1,15-гексадекадиена с иодистым метилом и магнием в одну стадию. Дибромид в литературе не описан и получался из описанного нами театрааллилдекандиола $(CH_2 = CH - CH_2)_2 - COH - (CH_2)_8 - COH - (CH_2 - CH = CH_2)_2$ (5) взаимодействием с PBr_3 по методике, приведенной выше при описании получения театрааллилированного двутретичного дибромбутана. Ввиду нестойкости данного дибромид, что не дало возможности получения его в чистом виде, он пускался в синтез в виде продукта, содержавшего 25,3% галоида (при содержании галоида в чистом продукте 34,78%).

135 г продукта, содержавшего 97 г чистого дибромид, растворенного в эфире в смеси с 80 г иодистого метила, добавлялись по каплям к 14,0 г магния в присутствии 1 г Cu_2J_2 . После 2-дневного нагревания реакционная смесь была разложена водой, и выделенный продукт ввиду содержания непрореагировавшего дибромид подвергнут взаимодействию (по Вюрцу) с 15 г иодистого метила в присутствии 2,5 г Na и 1 г Cu_2J_2 . Реакционная смесь после нагревания в продолжение 8 час. и стояния в продолжение одной ночи была разложена водой, просушена хлористым кальцием и после отгонки эфира подвергнута вакуумной разгонке над натрием при давлении 1,5 мм: I фракция — т. кип. 140—158°, 5 г; II фракция — 158—169°, 16 г; остаток в виде смолистой каучукообразной массы 50 г. I фракция при стоянии закристаллизовалась и показала присутствие галоида. Из II фракции после повторной вакуумной разгонки при давлении 1,5 мм выделено 10,0 г (выход 14%) жидкого продукта с т. кип. 166—168°, который и анализировался.

Найдено d^{16}_D 0,8489; n^{16}_D 1,4863; M 313,6 (для $\text{C}_{23}\text{H}_{38}$ найдено M 314,5); MR 106,42 (для $\text{C}_{23}\text{H}_{38}$ $|=5$ вычислено M 106,08).

Найдено %: C 87,59; 87,44; H 12,60; 12,54
 $\text{C}_{23}\text{H}_{38}$. Вычислено %: C 87,74; H 12,26

Бромное число найдено 801, вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{38}|=5$ 800.

Ужгородский государственный
 университет

Поступило
 20 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Петров, М. П. Шабанова, ДАН, **81**, 721 (1952). ² J. Hennion, T. Vanigan, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1202 (1946). ³ А. Д. Петров, Л. Н. Лаврищева, ДАН, **89**, 313 (1953). ⁴ А. М. Куришко, Зап. Инст. хим. АН УССР, **4**, 481 (1938). ⁵ А. М. Куришко, М. З. Перетяжко, ДАН, **82**, 401 (1952).