

А. М. КУРИШКО и А. А. МИХАЙЛОВНИНА

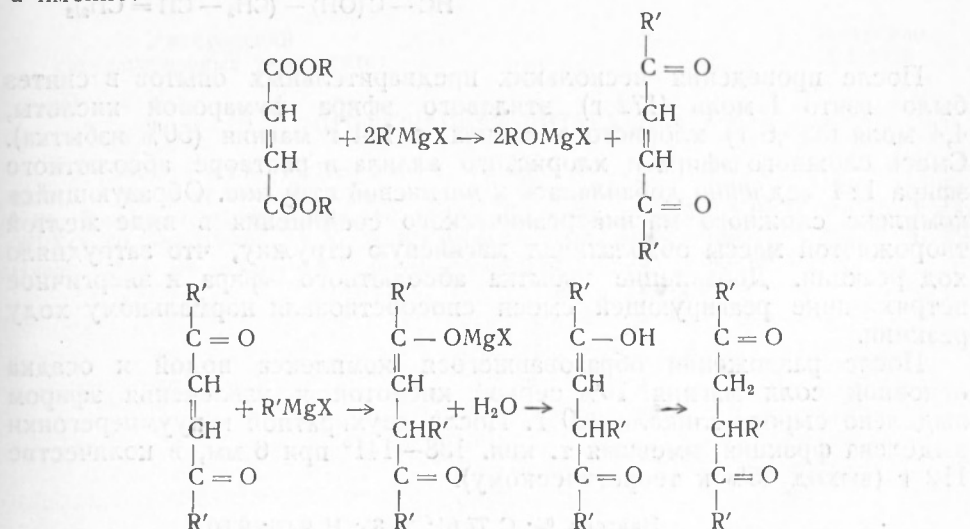
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ ФУМАРОВОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ С ГАЛОИДНЫМ АЛЛИЛОМ И МАГНИЕМ

СИНТЕЗ ЦИС- И ТРАНС-ФОРМ 4,7-ДИАЛЛИЛДЕКАТРИЕН-1,5,9-ДИОЛА-4,7

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

В литературе нет данных о вовлечении в магниевый синтез эфира фумаровой кислоты, данные же о вовлечении в синтез эфира малеиновой кислоты ограничиваются двумя работами.

Вайцман и Бергман (¹) при взаимодействии метилового эфира малеиновой кислоты с этилмагнийбромидом, бутилмагнийбромидом и бензилмагнийхлоридом получили дикетоны: 4-этил-3,6-октандион $C_2H_5-CO-CH_2-CH(C_2H_5)CO-C_2H_5$; 6-бутил-5,8-додекандион $C_4H_9-CO-CH_2-CH(C_4H_9)CO-C_4H_9$ и 1,6-дифенил-3-бензил-2,5-гександион $C_6H_5CH_2-CO-CH_2(CH_2C_6H_5)-CO-C_6H_5$. Таким образом, при проведении магниевого синтеза с малеиновым эфиром по обычной методике Гриньяра процесс проходит по своеобразной схеме, в которой после взаимодействия метоксильных групп сложного эфира с $RMgX$ к создавшейся в дикетоне сопряженной системе двойной и карбонильной связей происходит присоединение $RMgX$ по типу Тищенко — Тиле с последующей изомеризацией кетознола в дикетон, а именно:



При взаимодействии эфира малеиновой кислоты с фенилмагнийбромидом Пурдые и Аруп (²) получили тетрафенилгидрофуран — продукт отщепления одной молекулы воды от образующегося гликоля.

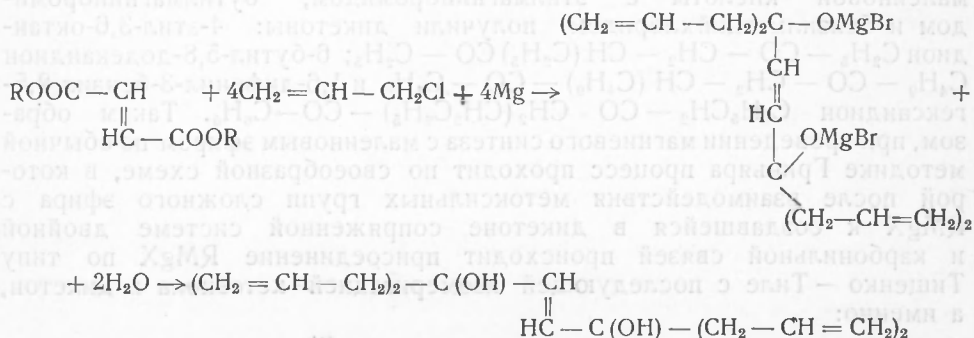
В настоящем исследовании при взаимодействии этилового эфира фумаровой и малеиновой кислот с галоидным аллилом и магнием при

проведении синтеза в одну фазу по методике Барье (3) и В. П. Яворского (4) мы не обнаружили каких-нибудь отклонений от обычной схемы взаимодействия эфиров предельных двусосновных кислот. В данном случае, точно так же как при взаимодействии эфиров щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, пимелиновой, азелаиновой и себаценовой кислот с галоидным аллилом и магнием (5), получились тетрааллилированные (тетраеновые) двутретичные гликоли, эфиры фумаровой и малеиновой кислот дали тетрааллилированный (пентаеновый) двутретичный гликоль, правда, с меньшими выходами, особенно в случае малонового эфира (18%).

Гликоль, полученный нами из фумаровой кислоты, имеет температуру кипения на 20° более низкую, чем гликоль, полученный из эфира малеиновой кислоты. Удельные веса и коэффициенты преломления обоих продуктов оказались очень близкими.

Экспериментальная часть

Синтез 4,7-диаллилдекатриен-1,5,9-диола-4,7. Транс-форма данного гликоля получена нами при взаимодействии этилового эфира фумаровой кислоты с хлористым аллилом и магнием в среде абсолютного эфира при проведении синтеза в одну фазу по следующей схеме:



После проведения нескольких предварительных опытов в синтез было взято 1 моль (172 г) этилового эфира фумаровой кислоты, 4,4 моля (336,6 г) хлористого аллила и 144 г магния (50% избытка). Смесь сложного эфира и хлористого аллила в растворе абсолютного эфира 1:1 медленно добавлялась к магниевой стружке. Образующийся комплекс сложного магнийорганического соединения в виде желтой творожистой массы обволакивал магниевую стружку, что затрудняло ход реакции. Добавление избытка абсолютного эфира и энергичное встряхивание реагирующей смеси способствовали нормальному ходу реакции.

После разложения образовавшегося комплекса водой и осадка основной соли магния 10% серной кислотой и извлечения эфиром выделено сырого гликоля 220 г. После двухкратной вакуумперегонки выделена фракция, имевшая т. кип. 138—141° при 6 мм, в количестве 112 г (выход 45% к теоретическому).

Найдено %: С 77,61; 77,85; Н 9,66; 9,60
 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено %: С 77,38; Н 9,74

Определение гидроксильных групп по Чугаеву—Церевитинову:

Найдено %: ОН 13,87
 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено %: ОН 13,69

Определение молекулярного веса методом криоскопии:

Найдено: M 247,8; 251,5
 $C_{16}H_{24}O_2$ Вычислено: M 248,3

Найдено d^{20}_D 0,9555; n^{20}_D 1,5010; MR 77,09 (для $C_{16}H_{24}O_2$ F5 вычислено MR 76,8).

Цис-форма гликоля получена при взаимодействии этилового эфира малеиновой кислоты с бромистым аллилом и магнием в среде абсолютного эфира при проведении синтеза в одну фазу*.

После проведения нескольких предварительных опытов в синтез было взято этилового эфира малеиновой кислоты 80,7 г, бромистого аллила 250 г (молярное соотношение аллилбромида к эфиру 4:1) и магния 53,5 г. Проведение синтеза и методика выделения сырого продукта аналогичны примененным при синтезе транс-формы гликоля.

Вакуумная перегонка сырого продукта при 6 мм дала следующие фракции: I—74,135°, 2,4 г; II—136—165°, 45,5 г; III—168—184°, 6,5 г. При повторной двукратной вакуумной перегонке II фракции получено 22 г продукта, имевшего т. кип. 158—161° при 6 мм; выход этой фракции составляет 18% от теоретического.

Найдено %: C 77,03; 77,11; H 9,88; 9,78
 $C_{16}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 77,38; H 9,74

Определение гидроксильных групп по Чугаеву — Церевитинову:

Найдено %: OH 12,78
 $C_{16}H_{25}O_2$. Вычислено %: OH 13,69

Определение молекулярного веса по Расту:

Найдено: M 249,07
 $C_{16}H_{24}O_2$. Вычислено: M 248,35

Найдено d^{17} 0,9578; n^{17}_D 1,5008; MR 76,37 (для $C_{16}H_{24}O_2$ F 5 вычислено MR 76,8).

Бромное число найдено 792, вычислено для $C_{16}H_{24}O_2$ F5 800.

Ужгородский
государственный университет

Поступило
20 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ch. Weizman, F. Bergman, J. Am. Soc., **60**, 2647 (1938); С., 1939, I, 2171. ² Th. Purdie, P. Arup, J. Chem. Soc., **97**, 1537 (1910); С., 1910, II, 1036, ³ Ph. Barbier, C. R., **128**, 110 (1899); С., 1899, I, 418. ⁴ В. П. Яворский, ЖРХО, **40**, 782 (1908). ⁵ А. М. Куришко, Зап. Инст. хим. АН УССР, **4**, 481 (1938). ⁶ А. М. Куришко, М. З. Перетяжко, ДАН, **82**, 401 (1952).

* В работе принимал участие Э. Н. Воронов.