

В. М. ПОТАПОВ

## ОДЕРЖАННЯ БРОМПЕНТЕНУ (4,2) І ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В МАГНИЙОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ

Не дивлячись на те, що теоретичні і практичні питання, пов'язані з магнійорганічними сполуками, вже майже півстоліття привертають до себе велику увагу багатьох дослідників, умови проходження реакції Гріньєра з ненасиченими галогенопохідними залишаються до цього часу мало вивченими.

До цього часу лише на ряді прикладів було показано, що для виготовлення магнійорганічних сполук можуть бути використані галогенопохідні олефінів типу вінілброміду ( $\text{I}$ )  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$ , причому їх особливий нахил до відщеплення  $\text{HBr}$  з утворенням ацетиленових вуглеводнів потребує особливої обережності при роботі.

Відносно сполук алілового ряду ще Гріньяр в своїх роботах встановив, а пізніше це підтвердив Губен, що алілйодид, бромід і хлорид реагують з магнієм в звичайних умовах одержання магнійорганічних сполук ненормально: на 1 моль алілгалогеніду витрачається лише 1/2 моля магнію і сполука складу  $C_2H_5MgX \cdot C_3H_5X$ , яка утворюється при цьому, непридатна для дальших синтезів.

Більш детально в цій області вів дослідження Яворський (2) із своїми учнями (3). Ними були знайдені умови для проведення гріньярівських синтезів з участию алілгалогенідів. Реакції ними провадились в принципі за методом Барб'є (одночасна взаємодія суміші алілгалогеніду і карбонільної сполуки з магнієм в ефірі).

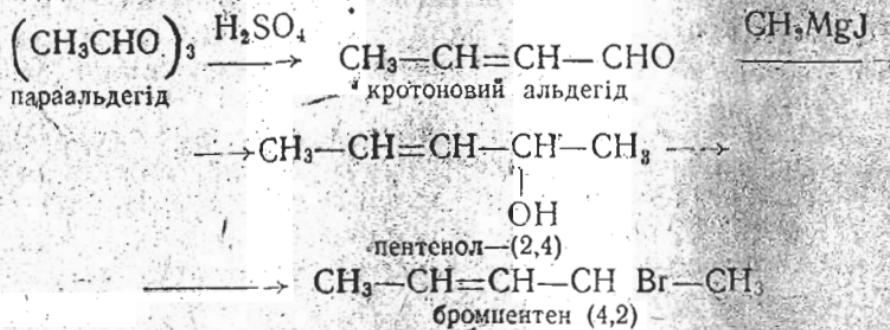
Пізніше Парізель (4) одержував пентенол (1,4), діючи послідовно на магній в ефірі невеликими кількостями алілброміду і ацетальдегіду, повторюючи цей процес до повного використання магнію.

По патенту І. Г. Фарбеніндустрі (5) нормальне проходження реакції Гріньєра з участю первинних галогенопохідних алілового ряду забезпечується, крім прикладання методики Барб'є, використанням суміші ефіру з додатковими розчинниками: бензолом, ксилолом, декагідронафтalinом або циклогексаном. Реакцію Гріньєра з участю алкілгалогенідів алілового ряду вивчали ще деякі дослідники, але і вони, як і всі вищезазначені, мали справу лише з першим

представником цього ряду — алілбромідом (йодидом, хлоридом) і одержані результати розповсюджували на сполуки алілового ряду взагалі.

Вторинні алкілгалогеніди алілового ряду до цього часу взагалі ще не вивчались з точки зору їх використання в гріньярівському синтезі. Дана робота, яку ми провадимо на кафедрі органічної хімії Львівського державного університету ім. Ів. Франка за ініціативою доцента Землянського М. І., ставить собі за мету в деякій мірі заповнити прогалину шляхом вивчення поведінки в гріньярівському синтезі вторинних алкілгалогенідів алілового ряду, що походять від метилпропенілкарбінову (пентенолу — 2,4).

Вихідні речовини синтезувались за схемою:



Для одержання кротонового альдегіду, поряд з відомим методом, який ґрунтується на дії концентрованої  $H_2SO_4$  на параальдегід і дає вихід до 50% теорії, був розроблений новий препаративний метод, де вихідною речовиною був етиловий спирт.

Основою для розробки даного методу послужив загальновідомий факт, що етиловий спирт при пропусканні над міддю може бути дегідратований в ацетальдегід або оксидованій киснем повітря з утворенням того ж продукту, а пари ацетальдегіду, як спостерігав Делефін, при пропусканні в концентровану сульфатну кислоту дають до 30% кротонового альдегіду.

Комбінування цих обох процесів і дало новий пропаративний метод одержання кротонового альдегіду із цілком доступної сировини — етилового спирту, з вихідом до 25% теорії, враховуючи спирт, який ввійшов до реакції. Якщо врахувати, що всі відомі до цього часу методи одержання кротонового альдегіду, які виходять з ацетальдегіду або параальдегіду (що, в свою чергу, одержуються все ж з етилового спирту з не дуже високими виходами), дають кротоновий альдегід в кількості 30—50% теорії, — вихід, якого ми досягли в застосованому нами прямому методі, є задовільним.

Деякі незручності методу, що полягають в значних витратах сульфатної кислоти і необхідності (через великі об'є

ми) вести одержання кротонового альдегіду малими порціями, можна запобігти, замінюючи сульфатну кислоту іншими конденсуючими і водовідбираючими речовинами.

Друга стадія синтезу вихідних речовин — одержання пентенолу (2,4) взаємодією кротонового альдегіду і магній-йодметилу — описана багатьма авторами і протікає без будь-яких труднощів. Треба лише відмітити, що різні автори дають дані, які різко відрізняються одні від других, про вихід пентенолу (2,4) при цьому синтезі (від 47 до 90% теорії).

Згідно з вказівками ми, вели розклад магнієвого комплексу чистою водою без додавання кислоти (яка викликає утворення ефіру  $C_5H_9O C_5H_9$ ), а пентенол відділяли від осаду основних солей магнію шляхом перегонки з водяною парою. При цьому одержували вихід 75—85%.

Для заміщення гідроксильної групи пентенолу (2,4) на галоген є багато методів. Одержані хлорпентен і бромпентен (4,2), діючи сухим газуватим  $HCl$  або  $HBr$  на спирт.

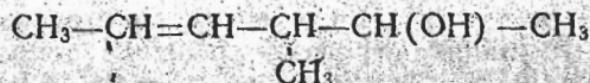
Беттхер встановив, що ненасичені спирти можуть бути перетворені на відповідні галогенопохідні шляхом взаємодії концентрованих галогеноводневих кислот при кімнатній температурі. Цей метод запатентуваний І. Г. Фарбеніндустрі для конкретних випадків пентенолу (2,4), гексенолу (2,4), 5-метилгексенолу (2,4) і для вторинних спиртів того ж типу, які мають в молекулі не менше 8 вуглецевих атомів [8].

Про практичне застосування продуктів, що одержуються, в патентах, немає ніяких вказівок. Пізніше Муллікен з співробітниками одержав по запатентованому І. Г. Фарбеніндустрі способу значні кількості пентенброміду (2,4) і докладно описав метод його виготовлення.

Перетворення різних ненасичених спиртів в хлориди можливе також за методом Абелльмана, тобто застосуванням методу, який вперше був запропонований з препаративною метою Норіссом, — шляхом повільної перегонки спирту з  $HCl$  пит. ваги 1,12 (суміш, яка постійно кипить,  $T = 108^\circ$ , 20%  $HCl$ ).

Літературні дані відносно одержання бромідів аналогічним способом суперечні: був одержаний таким шляхом із алілового спирту алілбромід з кількісним виходом. Абелльман стверджує, що досліджувані ним вищі ненасичені спирти відщеплюють воду з утворенням діенових вуглеводнів.

Як другий компонент при втягненні пентенброміду (2,4) в гріньярівський синтез, ми використовували ацетальдегід. Тоді повинен утворитися ненасичений спирт, який має будову



— 4-метилгексенол (2,5), не описаний в літературі.

Проглядаючи літературу, ми знайшли, що з 109 можливих ізомерних аліфатичних спиртів з формулою  $C_7H_{14}O$  описано до цього часу лише 27. Вони служили для різних дослідників матеріалом, на якому вивчались питання проходження синтезу Гріньяра з ненасиченими альдегідами, утворення і властивості дієнових вуглеводнів і деякі стереохімічні проблеми.

При проведенні реакції Гріньяра з участю пентенброму (2,4) і ацетальдегіду було встановлено, що вона не йде ні в умовах, описаних Яворським для алілброму (2), ні при застосуванні суміші ефіру з бензолом, як запатентовано І. Г. Фарбеніндустрі [7].

В першому випадку змішаний магнієвий алкоголят IV-метилгексенолу (2,5), що при цьому утворюється, швидко покриває частинки магнію, що ще не прореагували, нерозчинним, непроникливим клейким шаром; частинки магнію, не дивлячись на енергійне механічне перемішування, збиваються в грудочки, прилипають до стінок колби і реакція зупиняється задовго до того, коли весь магній повинен бути використаний.

Різні способи активізації магнію, в тому числі і активізація шляхом підігрівання з сухим йодом, за Байєром [10], не покращують ходу реакції.

Ці труднощі ми усунули на шляху, вказаному Гріньяром в одній з його останніх робіт [12], застосуванням суміші пентенброму з «допоміжним галогенідом» — метилйодидом, роль якого очевидно полягає в постійному очищенні поверхні магнію від нерозчинного в ефірі змішаного магнієвого алкоголята 4-метилгексенолу (2,5).

Поряд з нормальнюю реакцією Гріньяра і в цьому випадку йде в значній мірі реакція за типом Вюрца.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### ОДЕРЖАННЯ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГІДУ

Кротоновий альдегід виготовлявся з параальдегіду за методикою Віге, трохи змінений у відношенні температурних умов і швидкості додавання параальдегіду, що дозволяє обходитися без застосування льоду: 30 г параальдегіду при енергійному перемішуванні і охолодженні зимовою проточною водопроводною водою додавалось по краплям протягом 15—20 хвилин до 80 мл концентрованої  $H_2SO_4$  (температура кислоти на початку додавання параальдегіду 8—10° С, в кінці — не вище 15—17° С). Реакційна маса виливалася в 500 мл води, кротоновий альдегід, що утворився, відганявся з водяною парою, із дестилляту (120—150 см<sup>3</sup>) екстрагувався ефіром і після висушування ефірного розчину кальційхлоридом фракціонувався.

Вихід в середньому із всіх дослідів одержання кротонового альдегіду складає 44%.

Одержання кротонового альдегіду з спирту провадилося в приладі, зображеному на рис. 1.

Колбу А, вміщену в водяну баню з температурою 52° С, наливалося 50 мл 90—96-проц. етилового спирту. Через спирт водоструйним насосом, підключеним в кінці системи, продувався струм повітря.

Суміш пари спирту і повітря проходила через туготопку трубку В, в яку була вставлена мідна сітка С (сітка підігрівалася спочатку пальником до червоного жару, а потім залишалась розпеченою за рахунок теплоти реакції).

Потім гази проходили через обернений холодильник D, де в основному конденсувалася пара води і непрореагованого спирту, а пара ацетальдегіду вловлювалася в промивалці F з 80 мл  $H_2SO_4$ , пит. ваг. 1,84. Проходження альдегіду через промивалку не спостерігалося.

Попереднє просушення повітря перед подачею в колбу А, як і застосування абсолютноного спирту не дають ніяких переваг.

Перетворення 40 мл спирту в кротоновий альдегід потребує 25—40 хвилин, при цьому в приймачі Е збирається біля 25 мл води і спирту, що не прореагував (суміш розчиняє також незначну кількість ацетальдегіду), а сульфатна кислота в промивалці F перетворюється на темнокоричневу і густу.

Її виливають в 500 мл води, виділюють кротоновий альдегід шляхом перегонки з парою і т. д., як і при одержанні з парадельдегіду.

При спробах уловлювати ацетальдегід розведеною  $H_2SO_4$  і олеумом спостерігалось пониження виходу кротонового альдегіду.

Одержання пентенолу (2,4) провадилося нами із кротонового альдегіду і магнійподметилу з врахуванням вказівок Будренгена.

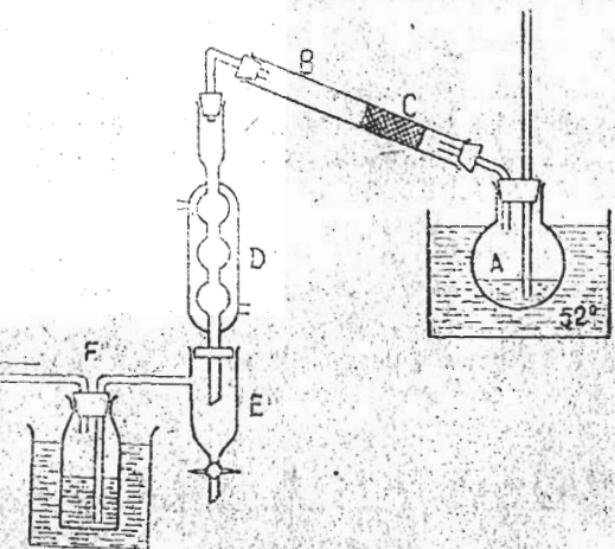


Рис. 1.

Для дальнього перетворення в пентенбромід немає необхідності очищати одержаний з реакції Гріньяра пентенол (2,4) шляхом перегонки в вакуумі.

### ОДЕРЖАННЯ ПЕНТЕНГАЛОГЕНІДІВ

Для одержання пентенброміду (2,4) найбільш зручним є спосіб, запатентований І. Г. Фарбеніндустрі і пізніше докладно описаний Муллікеном і співробітниками [7].

Для виділення пентенброміду, який має температуру кипіння, близьку до температури кипіння пентенолу, реакційна суміш потребує старанної триразової перегонки в середньому вакуумі (тиск 120—150 мм). При цьому вдається виділити пентенбромід в кількості до 50% теорії ( $T_{k130} = 68 - 69^\circ$ ). Крім того, одержується значна кількість речовини (до 25% від взятого пентенолу) з вищою температурою кипіння

( $T_{k760} = 157 - 159^\circ$ ;  $d_4^{19} = 0,8110$ ;  $n_D^{19} = 1,4355$ ;  $MR = 50,7$ ), яка

ідентифікована, як простий ефір пентенолу, що має склад:  $C_5H_9OC_5H_9$ . Для нього Будренген дає константи:

$T_{k760} = 158 - 158,5^\circ$ ;  $d^{20} = 0,8047$ ;  $n_4^{20} = 1,4306$ ;  $MR = 49,5$ .

Аналогічно при струшуванні пентенолу з  $HCl$  пит. ваг. 1,12 одержано хлорпентен (4,2). Та ж речовина була одержана при повільній перегонці пентенолу з подвійним об'ємом  $HCl$ , пит. ваги 1,12 і при пропусканні сухого газуватого водень-хлориду в ефірний розчин пентенолу, як він одержується при синтезі Гріньяра.

Пентенол може бути також перетворений в пентенбромід (всупереч даним Абелмана) перегонкою з  $HBr$  питомої ваги 1,48.

### РЕАКЦІЯ МІЖ ПЕНТЕНБРОМІДОМ (2,4), МАГНЕМ І АЦЕТАЛЬДЕГІДОМ

В тригорлу круглодонну колбу з пришліфованим довгим оборотним холодником, крапельною воронкою і мішалкою з ртутним затвором вміщено 8 г магнієвих стружок, 40 мл ефіру і декілька кристаликів йоду. Після того, як додаванням  $CH_3J$  було викликано початок реакції, пізніше коло 2-х годин додавалась при механічному перемішуванні суміш з 23,6 г  $CH_3J$  (загальна кількість, враховуючи доданий напочатку), 25 г пентенброміду і 7,3 ацетальдегіду.

Розклад магнієвого комплексу провадився водою при підкисленні оцтовою кислотою (після виділення магнію, що не прореагував і кількість якого складала 10—15%). Ефірний

шар після просушки поташем і відгонки ефіру переганяється при атмосферному тискові, даючи фракції:

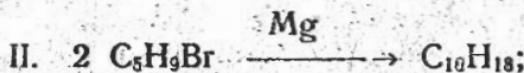
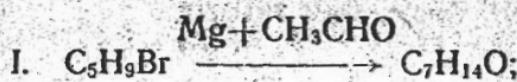
$T_k = 30 - 50^\circ$	безкільєрова прозора рідина (1,7 г)
$T_k = 50 - 110^\circ$	прозора жовтувато-жовта рідина (1,2 г)
$T_k = 110 - 135^\circ$	мутна жовтувато-жовта рідина (1,2 г)
$T_k = 135 - 148^\circ$	мутна жовта рідина (4,6 г)
$T_k = 148 - 140^\circ$	мутна жовта рідина (2,2 г)
Залишок . . . . .	(1,4 г)

Коли температура досягає  $148^\circ$ , дальша перегонка йде з поступовим падінням температури, причому в дефлекаторі під кінець перегонки з'являється спочатку оранжева, а потім фіолетова пара, яка нагадує пару йоду.

В результаті повторної фракційної перегонки ряду спроб були виділені фракції:

№	Т кипіння	Питома вага при $20^\circ\text{C}$	$n_{D}^{14}$	ОН по Чугаєву-Церевітінову
I	105—108	0,7637 ( $14^\circ$ )	1,4426 ( $14^\circ$ )	0
II	108—120	—	—	—
III	120—135	0,8095	1,4335	{
IV	135—142	0,8116	1,4350	0,9%
V	142—147	0,7883	1,4398	2,9%
VI	147—150	0,7784	1,4402	1,4%
VII	150—151,5	0,7764	1,4412	0

Якщо допустити, що реакція протікає в двох основних напрямках:



і фракції V і VI вважати складеними із суміші продуктів обох реакцій, то можна прийти до висновку, що фракція V має коло 20% 4-метилгексенолу (2,5) і 80% 4-, 5-диметилоктадієну (2,6), а в фракції VI — відповідно 10% і 90%.

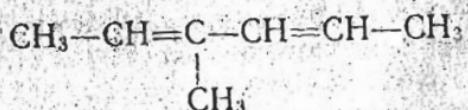
Обчислені таким чином питомі рефракції сумішей (0,3372 для фр. V і 0,3402 для фр. VI) збігаються з обчисленими із експериментальної знайденої рефракції і питомої ваги (0,3345 і 0,3388).

Фракція VII очевидно являє собою, в основному, продукт реакції по другій схемі — бутандієн  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , для якого

Муллікен дає константи:

$T_k = 153 - 154^{\circ}$ ;  $d_4^{25,1} = 0,7611$ ;  $n_D^{25,1} = 1,4375$ ;  $MR_{\text{знайд.}} = 47,62$ ;  
 $MR_{\text{випах.}} = 47,45$ .

Фракція I відрізняється своїм сильно ненасиченим характером, не показує наявності активного водню і по своїм константам близько підходить до описаного Абелльманом [14] дієну:



( $K_p = 107 - 108^{\circ}$ ;  $d^{\circ} = 0,7756$ ), що частково підтверджується також знайденою для нього молекулярною рефракцією (33,5 замість обчисленої 34,45).

Цей дієн очевидно утворюється в невеликій кількості з IV-метилгексенолу (2,5) при відщепленні води.

Одержані спирт, змішаний з великою кількістю вуглеводню, який утворюється з двох молекул пентенброміду за типом реакції Вюрца, в чистому вигляді поки не виділено.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Крестинский. Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2754, 2762, 2770.
2. Яворский В. П. ЖРФХО — 40, 782—87; Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2754, 2762, 2770.
3. Тарасов. ЖРФХО — 41, 1309; Кузьмин ЖРФХО — 41, 1304; Chem. Zbl. II, 3637 (1930); Гришкевич—Трохимовский ЖРФХО — 41, 1326; Рыженко ЖРФХО — 41, 1695.
4. Pariselle H. Compt. rend. 710—712.
5. Farbenindustrie I. G. A. G. (A. Knorr), нем. пат. 544388; Chem. Zbl. II (1932).
6. Farbenindustrie I. G. A. G. (K. Böttcher), нем. пат. 512232; Chem. Zbl. I, 1006 (1931).
7. Farbenindustrie I. G. A. G. (K. Böttcher), нем. пат. 513364; Chem. Zbl. I, 1007 (1931).
8. Farbenindustrie I. G. A. G. (A. Knorr), нем. пат. 553279; Chem. Zbl. II (1932).
9. Norris J. F. Am. chem. Journ. 38, 627—42.
10. Bayer. Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2759.
11. Tiffeneau. Chem. Zbl. II, 1038 (1904).
12. Grignard V. Compt. rend. 198, 625—628.
13. Farbenindustrie I. G. A. G. (K. Böttcher), нем. пат. 508301; Chem. Zbl. II, 3637 (1930).
14. Abelmann P. Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4590.

В. М. ПОТАПОВ. ПОЛУЧЕНИЕ БРОМПЕНТЕНА (4,2) И ЕГО  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МАГНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Резюме

В результате исследования установлено:

1. Возможность препаративного получения кротонового альдегида из этилового спирта с выходом 25% от теории новым методом.
2. При действии  $\text{HBr}$  ( $d=1,48$ ) на пентенол (2,4) при комнатной температуре наряду с образованием пентенбромида (2,4) идет образование простого эфира пентенола.
3. Найдены условия вовлечения пентенбромида (2,4) в реакцию Гриньара с уксусным альдегидом в качестве другого компонента.

Кафедра органической химии.

Работа поступила 15. IV. 1947 г.