

В. П. ЮРЬЕВ, И. М. САЛИМГАРЕЕВА, А. В. КУЧИН,
Г. А. ТОЛСТИКОВ, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ С ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫМИ ОЛЕФИНАМИ

Известно, что при взаимодействии триалкилалюминия с высшими α -олефинами образуются высшие алюминийалкилаты (¹⁻³). Недавно было показано, что не только винильная, но и циклическая двойная связь может вступать во взаимодействие с алюминийорганическими соединениями. Появились сообщения о взаимодействии циклооктадиена (⁴), норборнена (⁵) и других циклических олефинов с диалкилалюминий гидридами. Мы исследовали взаимодействие линейных триенов, имеющих двойные связи различного типа, с триизобутилалюминием.

При взаимодействии 3-метил-гептатриена-1,4,6 (I) с триизобутилалюминием (ТИБА) образуется с количественным выходом трис-(3-метил-гептадиена-4,6,-ил-1)-алюминий (III). Диеновая сопряженная система в

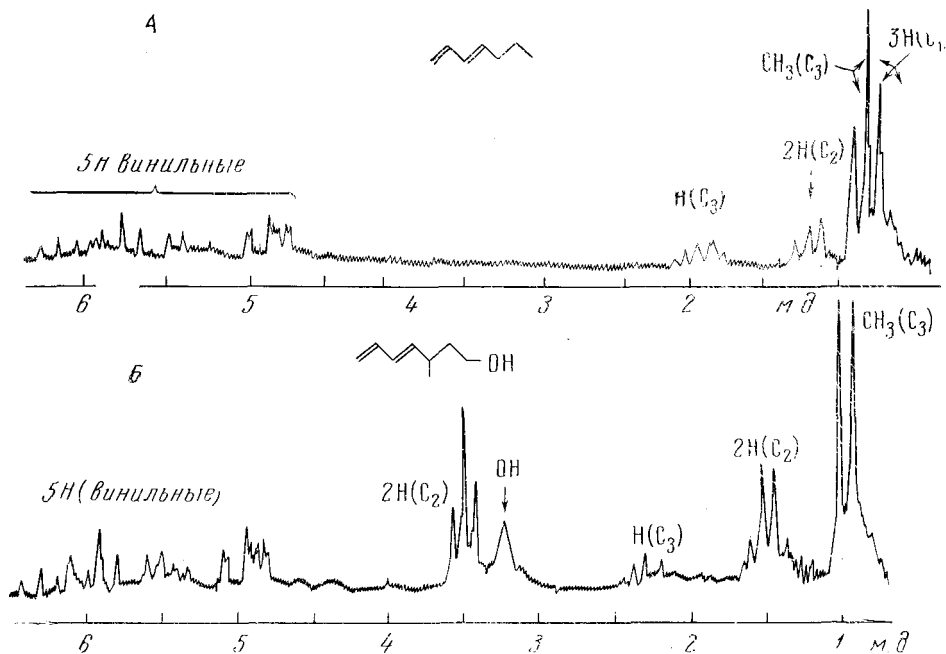
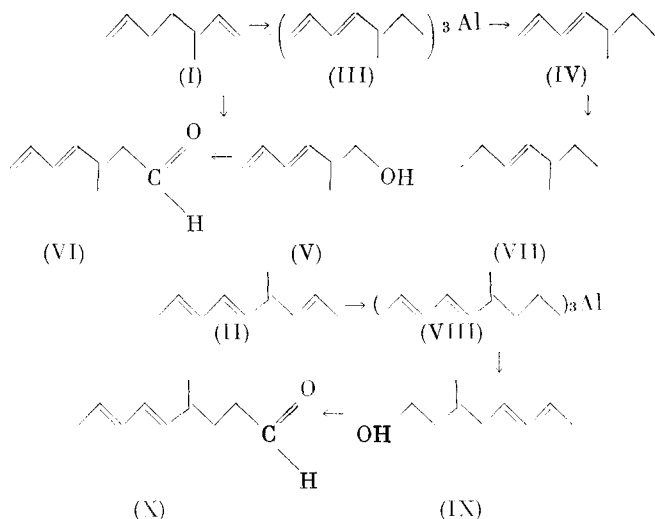


Рис. 1. Спектр н.м.р. 3-метилгептадиена-4,6 (А) и 3-метилгептадиен-4,6-ола-1 (Б)

процессе переалкилирования остается незатронутой. Наличие у соединения II в у.-ф. спектре максимума поглощения при 227 мμ с lg ε = 4,1 однозначно подтверждает присутствие диеновой системы. Кроме того, при обработке водой образуется 3-метил-гептадиен-4,6 (IV), доказательство структуры которого проведено химическими и спектральными методами (рис. 4): гидрирование приводит к известному 3-метилгептану (VII) (⁶),

у.-ф. спектр IV показывает наличие сопряженной двойной связи. При окислении III воздухом с последующим гидролизом образуется с 81% выходом 3-метил-гептадиен-4,6-ол-1 (V), который был окислен в соответствующий альдегид (VI).

Структура соединения V подтверждается спектрами н.м.р. (рис. 1).



Переалкилирование с участием дизамещенной алифатической двойной связи протекает с миграцией ее в α -положение. Так, при взаимодействии 4-метил-нонатриена-2,5,7 (II) с триизобутилалюминием образуется трис-(4-метил-нонадиен-5,7-ил-1)-алюминий (VIII). Строение последнего видно из его превращения в 4-метил-нонадиен-5,7-ол-1 (IX), который легко превращается в альдегид X. Строение обоих соединений подтверждается спектральными методами. Таким образом, установлено, что при наличии достаточно реакционноспособной изолированной двойной связи диспоявая сопряженная система не вступает во взаимодействие с ТИБА.

Трис-(3-метилгептадиен-4,6-ил-1)-алюминий (III). К нагретому до 80° 19,8 г ТИБА постепенно добавляли в токе аргона 32,1 г 3-метилгептатриена. Температуру повышали до 100° и смесь выдерживали 3 часа. Реакция заканчивалась после выделения 17,4 г изобутилена. Остаток в колбе (26 г) представлял из себя трис-(3-метилгептадиен-4,6-ил-1)-алюминий (III), выход 81%.

У.-ф. спектр: $\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}} = 227 \text{ мк}$, $\lg \epsilon = 4,18$. Анализ соответствует составу $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{Al}$.

3-Метилгептадиен-4,6 (IV). К раствору из 10 г трис-(3-метилгептадиен-4,6,ил-1)-алюминия в 40 мл гептана при перемешивании добавляли по каплям 50 мл 10% HCl с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50°. После обработки органического слоя было получено 7 г (10%) 3-метилгептадиена-4,6. Т. кип. 95°/760 мм; $n_D^{20} = 1,4471$ п.-к. спектр, ν (см⁻¹): 900, 1040, 1380, 1460, 1650; у.-ф. спектр: $\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}} = 227 \text{ мк}$, $\lg \epsilon = 4,2$; $m/e = 110$.

3-Метилгептан (VII). При гидрировании 2 г (IV) в 10 мл этанола на 0,2 г 5% Pd/C поглотитель 880 мл водорода. Было выделено 1,8 г 3-метилгептана (IV). Т. кип. 120°/760 мм; $n_D^{20} = 1,4008$, что соответствует лит. данным (6).

3-Метилгептадиен-4,6-ол-1 (V). Через раствор из 10 г трис-(3-метилгептадиен-4,6-ил-1)-алюминия в 40 мл гептана пропускали воздух с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50–60°. Затем продували кислородом и омыляли 60 мл 10% HCl. После обычной обработки получили 6,2 г (62%) 3-метилгептадиен-4,6-ола-1. Т. кип. 67°/

/4 мм; n_D^{20} 1,4741; и.-к. спектр ν (см^{-1}): 900, 1010, 1050, 1380, 1460, 1660, 3350; у.-ф. спектр: $\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$ 226 мμ, $\lg \epsilon = 4,4$. Анализ соответствует составу $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$.

Ацетат. Т. кип. $66^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4625; и.-к. спектр, ν (см^{-1}): 900, 1010, 1250, 1380, 1460, 1640, 1740; у.-ф. спектр: $\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$ 227 мμ, $\lg \epsilon = 4,3$. Анализ соответствует составу $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

3-Метилгептадиен-4,6-аль-1 (VI). Раствор из 1 г 3-метилгептадиен-4,6-ола-1 в 15 мл уксусной кислоты окисляли 0,53 г хромового ангидрида. Получили 0,4 г альдегида VIII. Т. кип. $75^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,4715; и.-к. спектр, ν (см^{-1}): 900, 1010, 1210, 1380, 1460, 1650, 1710, 2730; у.-ф. спектр: $\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$ 227 мμ, $\lg \epsilon = 3,9$. Анализ соответствует формуле $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$.

2,4-Динитрофенилгидразон. Т. пл. 55° . Анализ соответствует формуле $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$.

Трис-(4-метилнонадиен-5,7-ил-1)-алюминий приготовлен из 19,8 г триизобутилкальминия и 40,8 г 3-метил-нонатриена-2,5,7 с выходом 80%. Продолжительность переалкилирования 5 час. Температура реакции 120° . У.-ф. спектр: $\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$ 233 мμ, $\lg \epsilon = 4,1$; анализ соответствует формуле $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{Al}$.

4-Метилнонадиен-5,7-ол-1 (IX) получен по описанной выше методике получения 3-метилгептадиен-4,6-ола-1 из 10 г трис-(4-метилнонадиен-5,7-ил-1)-алюминия. Выход 6,8 г. Т. кип. $110^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,4751; и.-к. спектр, ν (см^{-1}): 970, 1050, 1380, 1460, 1660, 3380; у.-ф. спектр, $\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$ 232 мμ, $\lg \epsilon = 3,8$; анализ соответствует формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

4-Метилнонадиен-5,7-аль-1 (X) получен окислением 2 г (IX), выход 1,4 г. Т. кип. $62^\circ/6$ мм; n_D^{20} 1,4700; и.-к. спектр, ν (см^{-1}): 960, 1230, 1380, 1460, 1630, 1720, 2730; у.-ф. спектр: $\lambda_{\text{max}}^{\text{гептан}}$ 233 мμ, $\lg \epsilon = 4,05$; анализ соответствует формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

2,4-Динитрофенилгидразон. Т. пл. 75°C ; $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_4$.

Институт химии
Башкирского филиала
Академии наук СССР
Уфа

Поступило
2 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Несмеянов, Р. Л. Соколик, Методы элементоорганической химии, «Наука», 1964. ² А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, Реакции и методы исследования органических соединений, № 10, М., 1961. ³ K. Ziegler, F. Krupp, K. Ziegler, Angew. Chem., 67, 425 (1955). ⁴ E. Marcus, D. L. MacPeck, S. W. Tinsley, J. Org. Chem., 36, 3, 381 (1971). ⁵ R. Schimpf, P. Heimbach, Chem. Ber., 7, 403, 2122 (1970). ⁶ Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М., 1953.