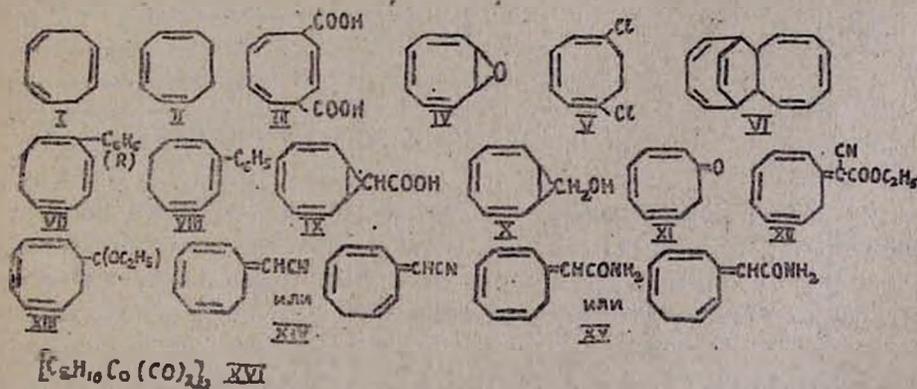


В. Д. Азатян и Р. С. Гюли-Кевхян

Синтез и превращения двутретичных γ -гликолей циклооктатриенового ряда

Соединения циклооктатриенового ряда, в силу наличия двойных связей в восьмичленном кольце их молекулы и тех разнообразных химических превращений, которым они могут подвергаться с образованием новых соединений с неизвестными пока свойствами, представляют большой интерес для химических исследований. Несмотря на это, в области исследований циклооктатриенов и их производных до настоящего времени сделано еще очень мало.

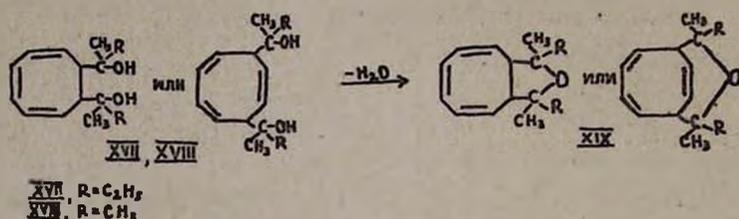
Помимо способов получения или образования двух изомерных углеводородов-циклооктатриенов-1,3,6 (I) и-1,3,5 (II) и циклооктатриен-1,3,6-дикарбоновой кислоты-1,4 (III) [1-6], в литературе описано лишь несколько их производных с триеновым кольцом: окись (IV) [2, 7], 1,6-дихлорциклооктатриен-1,3,5 (V) [8], димер (VI) [9], фенил- и алкилциклооктатриены (VII, VIII) [4, 5, 10], этилбидикло-[6,1,0]-нона-2,4,6-триен-9-карбоксилат и кислота (IX) [11, 12], 9-гидроксиметилбидикло-[6,1,0]-нонатриен-2,4,6 (X) [12], циклооктатриенон (XI) [13], этиловый эфир циклооктатриенилиденциануксусной кислоты (XII) и 2,4,6-циклооктатриенондиэтилкеталь (XIII) [14], циклооктатриенилиденацетонитрил (XIV) и циклооктатриенилиденацетамид (XV) [15], комплексное соединение с карбонилем кобальта (XVI) [16], а также некоторые их превращения.



Химия же производных циклооктатриенов в целом остается совершенно неразработанной областью циклополиолефинов.

Нас заинтересовали, в частности, diketоны и гликоли циклооктатриенового ряда как соединения, содержащие в молекуле, помимо трех реакционноспособных двойных связей, также карбонильные и гидроксильные группы. Полагая, что дегидратация таких гликолей, возможно, приведет к получению углеводородов—производных циклооктатриена с большей ненасыщенностью—с двойными связями также и в двух боковых цепях, которые помимо других интересных химических свойств могли бы обладать также способностью полимеризо-

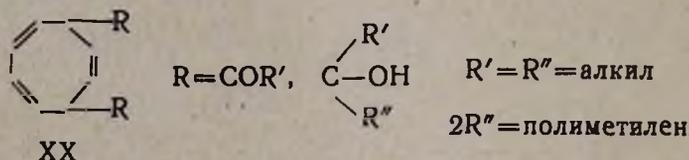
ваться и образовывать полимеры нового типа, мы ранее осуществили и описали [17] синтез и дегидратацию двух двутретичных гликолей: ди-(метилэтилметилолциклооктатриена (XVII) и ди-(диметилметилол)-циклооктатриена (XVIII) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и йода. При этом было установлено, что отщепляется лишь одна молекула воды и образуется второе, кислородсодержащее, по-видимому, пятичленное кольцо (XIX):



С целью дальнейшего изучения превращения гликолей этого ряда была выполнена настоящая работа.

Синтез гликолей циклооктатриенового ряда осуществлен взаимодействием динатрий-или дилитийциклооктатриенов а) с хлор- и бромангидридами жирных кислот и последующим введением в реакцию образующегося дикетона с гриньяровским реагентом, б) с алифатическими и циклопарафиновыми кетонами, с окисью мезитила, ацетофеноном и бензофеноном.

На основании строения дилитийциклооктатриена, предложенного Реппе [2], полученные нами соединения должны иметь строение (XX):



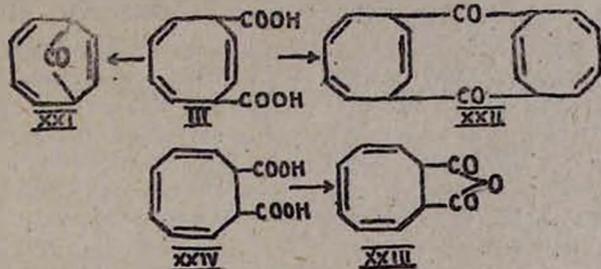
Изучение дегидратации ряда двутретичных γ -гликолей циклооктатриенового и циклооктенового рядов с помощью каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты или йода показало, что во всех случаях происходит отщепление элементов лишь одной молекулы воды, а остающийся в молекуле один атом кислорода—не гидроксильный, что говорит об образовании из молекулы гликоля второго, конденсированного с триеновым кольцом кислородсодержащего цикла.

Известно, что при дегидратации 1,4-гликолей довольно легко происходит образование тетрагидрофуранового кольца [18] и что образование 1,4-оксидопроизводных происходит также и в случае других гликолей*.

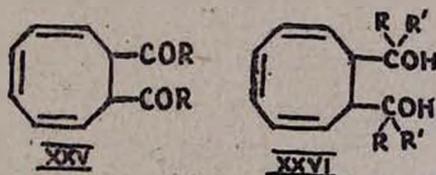
* Например, при обработке гександиола-1,6 50%-ной серной кислотой, наряду с образованием 16%/1,6- и 25%/1,5- оксидов, образуется 65% 1,4-оксидогексана [19]; при пропускании транс-циклогександиола-1,4 над активированной окисью алюминия при 275° получается 1,4-этоксидциклогексан с 73%-ным выходом [20].

Таким образом, результаты дегидратации гликолей ничего окончательного не говорят об их строении.

Ранее одним из нас было показано [21], что при попытке декарбонирования циклооктатриендикарбоновой кислоты, которой Реппе приписано строение (III), вместо ожидающихся бициклооктатриенона (XXI) или циклического дикетона (XXII), происходит дегидратация и получается ангидрид кислоты (XXIII), могущий образоваться легко в том случае, если карбоксильные группы (следовательно и атомы лития) присоединены к кольцу циклооктатриена в положении 7,8 (XXIV), а не 5,8 (III), как это предлагает Реппе:



Далее, сопоставление спектров поглощения в ультрафиолетовой области дибутирил- и диизовалерилциклооктатриенов (XXV, $R=C_3H_7$ и изо- C_4H_9 , соответственно) (рис. 1), гликолей, полученных из ацетона, метилэтилкетона и циклопентанона (рис. 2), и 10-оксабицикло-[6,3,0]-9,11-тетраэтилундекатриена-2,4,6 (рис. 3), а также инфракрасных спектров последнего и дибутирилциклооктатриена (табл. 1) с одноименными спектрами циклооктатриенов-1,3,6, и-1,3,5 (рис. 4) [3] говорит как по общему виду, по положению максимумов и минимумов, так и по интенсивности поглощения также в пользу строения дикетонов и гликолей с тремя сопряженными двойными связями (строение триена-1,3,5, но не 1,3,6):



Полученные нами данные говорят в пользу наличия в дилитиевом производном циклооктатриена или почти только изомера 7, 8-дилитийциклооктатриена-1,3,5, или же о его значительном преобладании над изомером 5,8-дилитийциклооктатриена-1,3,6*.

* Интересно, что в недавно опубликованной работе Виттиг и Виттенберг [22] считают, что о строении динатрийциклооктатриена ничего определенного сказать нельзя, а совсем недавно [23] было показано, что полученная по Коупу [3] смесь циклооктатриенов, вопреки данным Коупа, содержала 72% циклооктатриена-1,3,5 и бицикло-[4,2,0]-октадена-2,4.

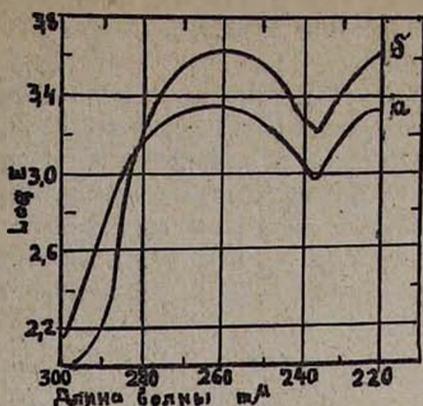


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения: кривая а—дибутирилциклооктатриена*, $\lambda_{\text{макс.}}$ 260 м μ , $\log \epsilon$ 2,36; $\lambda_{\text{мин.}}$ 235 м μ , $\log \epsilon$ 3,02; кривая б—диизовалерилциклооктатриена, $\lambda_{\text{макс.}}$ 262 м μ , $\log \epsilon$ 3,65; $\lambda_{\text{мин.}}$ 234 м μ , $\log \epsilon$ 3,24.

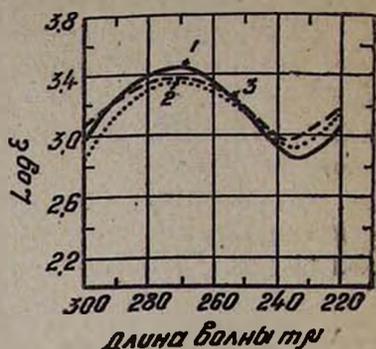


Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения: кривая 1—ди-(диметилметил)-циклооктатриена*, $\lambda_{\text{макс.}}$ 273 м μ , $\log \epsilon$ 3,40; $\lambda_{\text{мин.}}$ 234 м μ , $\log \epsilon$ 2,80; кривая 2—ди-(метилэтилметил)-циклооктатриена**, $\lambda_{\text{макс.}}$ 272 м μ , $\log \epsilon$ 3,37; $\lambda_{\text{мин.}}$ 237 м μ , $\log \epsilon$ 2,97; кривая 3—ди-(тетраметилметил)-циклооктатриена**, $\lambda_{\text{макс.}}$ 270 м μ , $\log \epsilon$ 3,35; $\lambda_{\text{мин.}}$ 233 м μ , $\log \epsilon$ 2,94.

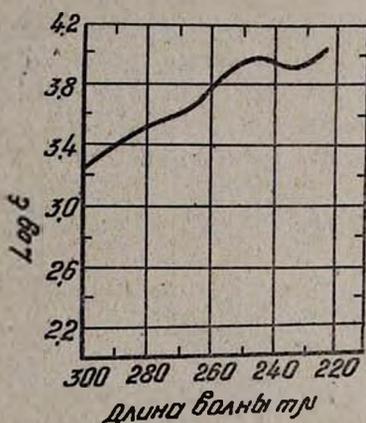


Рис. 3. Ультрафиолетовый спектр поглощения 10-оксацикло-[0,3,6]-9,11-тетраэтилундекатриена*, $\lambda_{\text{макс.}}$ 244 м μ , $\log \epsilon$ 3,95, $\lambda_{\text{мин.}}$ 232 м μ , $\log \epsilon$ 3,91.

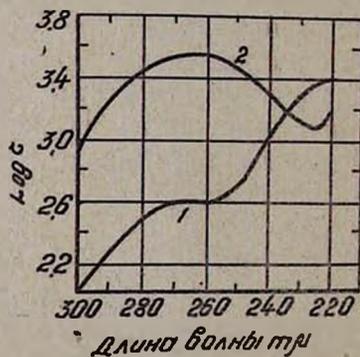


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения: кривая 1—циклооктатриена-1,3,6, $\lambda_{\text{макс.}}$ 263 м μ , $\log \epsilon$ 2,60; кривая 2—циклооктатриена-1,3,5, $\lambda_{\text{макс.}}$ 265 м μ , $\log \epsilon$ 3,56, $\lambda_{\text{мин.}}$ 225, $\log \epsilon$ 3,08.

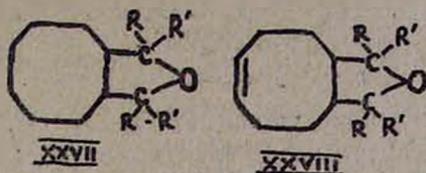
* Спектры сняты Н. Зарахани в лаборатории оптических исследований ИОХ АН СССР.

** Спектры сняты А. В. Мушегином в нашем институте.

ИК спектры сняты Ю. П. Егоровым в ИОХ АН СССР.

Авторы считают своим приятным долгом выразить всем им свою благодарность.

При перегонке гликолей циклооктанового ряда и при дегидратации гликолей циклооктенового ряда также отщепляется лишь одна молекула воды с образованием соответствующих оксабициклосоединений (XXVII и XXVIII):



R = R' = алкилы, R = R' = полиметилены

При гидрировании в присутствии Pd/CaCO₃ (1% Pd) diketоны циклооктатриенового ряда быстро насыщают все три двойные связи

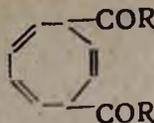
Таблица 1

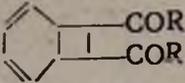
Инфракрасные спектры

Вещество	Полосы поглощения в μ							
	—	8,35	—	9,45	10,3	10,45	10,72	
	6,35	8,55	9,00	9,35	10,14	10,42	10,58	10,90
	6,39	8,68	9,00	9,37	10,05	10,36	10,61	10,87
	6,38	8,70	9,02	9,42	10,00	10,42	10,65	10,90

кольца, как и в случае их гидрирования с помощью скелетного никеля [24], переходя в diketоны циклооктанового ряда, а гликоли поглощают лишь две молекулы водорода с образованием гликолей циклооктенового ряда. Насыщение трех двойных связей кольца с образованием гликолей циклооктанового ряда происходит в присутствии платиновой черни.

Diketоны получены с выходом 40—51,5% теоретического количества. Это — бесцветные жидкости, перегоняющиеся в сравнительно широком интервале температур (в пределах 8—11°), что, очевидно, обусловлено пространственной изомерией (цис-транс) или изомерией положения ацильных групп (наличием небольшой примеси изомера



Наличие изомера  исключается данными гидри-

рования diketонов в присутствии Pd/CaCO₃ (1% Pd), при котором diketоны поглощают три моля эквивалента водорода, что говорит о наличии в молекуле трех C=C-связей).

Диацетилциклооктатриен обычным способом был введен в реакцию взаимодействия с этилмагнийбромидом; при этом был получен ожидавшийся двутретичный гликоль—7,8-ди-(метилэтилметил)-циклооктатриен-1,3,5.

Попытки получения диоксида и 2,4-динитрофенилгидразона диацетилциклооктатриена не увенчались успехом.

Данные о diketонах приведены в таблице 2.

При получении гликолей действием кетонных на дилитийциклооктатриен выходы гликолей составили 58—70% (в случае окиси мезитила* 39%) теоретического количества. Гликоли—полужидкие или твердые вещества—также перегонялись в сравнительно широком интервале температур (в пределах 10—13°). В гликолях из циклопентанона, циклогексанона, ацетофенона и бензофенона при стоянии выпадали кристаллы (15—20% общего количества), имеющие тот же элементарный состав.

Данные о гликолях приведены в таблице 3, а данные о продуктах их дегидратации—в таблице 4.

Экспериментальная часть

Циклооктатетраен синтезировался нами из ацетилена в среде диоксида, в присутствии ацетилацетоната никеля, в качестве катализатора, при 95—105°. Его диметаллические производные получались по способу Реппе [2] с указанными им выходами: для дилитийциклооктатриена 70—80% и 60—70% для натрийциклооктатриена.

Ниже описываются опыты лишь с дилитийциклооктатриеном. При использовании в ряде параллельных опытов динатрийциклооктатриена продукты реакции образовывались с выходами на 15—20% меньшими, чем в случае дилитиевого производного.

Выходы синтезированных diketонов и гликолей вычислялись из максимальных количеств диметаллических производных.

Синтез диацетилциклооктатриенов (XXV). Диацетилциклооктатриены получались по общей методике. Описывается лишь получение 7,8-диацетилциклооктатриена-1,3,5.

* Проведено 3 опыта.

К дилитийциклооктатриену, приготовленному из 31,2 г (0,3 моля) циклооктатетраена и 4,2 г (0,6 г-ат.) лития в 300 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении смеси от 0 до -10° по каплям прибавлен эфирный раствор 40 г (0,51 моля) хлорангидрида уксусной кислоты таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала 0° (реакция сильно экзотермическая). После прибавления хлорангидрида кислоты смесь дополнительно перемешивалась три часа, затем обработана водой. Вода прибавлялась до тех пор, пока не растворился весь выпавший хлористый литий. Эфирный слой отделен, водный несколько раз экстрагирован эфиром и соединенный эфирный раствор просушен над безводным сернокислым натрием. По удалении эфира остаток разогнан в вакууме. Выделенная фракция ($95-130^{\circ}$ при 35 мм) — 31,2 г, представлявшая собой в основном дикетон, подвергнута повторной разгонке. Получено 22,8 г (50% теоретического количества) 7,8-диацетилциклооктатриена-1,3,5 (XXV, $R=CH_3$) в виде золотисто-желтой легкоподвижной жидкости с сильным камфорным запахом. Т. кип. $120-130^{\circ}$ при 35 мм (остальные данные о нем см. в таблице 2).

При синтезе диацетилциклооктатриена использованы как хлор-, так и бромангидриды. В обоих случаях выходы продуктов получились почти одинаковые.

Данные об остальных синтезированных диацетилциклооктатриенах сведены в ту же таблицу.

1,1-Дибутирилциклооктан. 7,9 г (0,0321 моля) 7,8-дibuтирилциклооктатриена-1,3,5 прогидрировано в присутствии палладия на углекислом кальции (1% Pd) в 100 мл метанола. При 30° и 680 мм за 30 минут поглотилось 2800 мл водорода (104,5% от теории, вместо требующихся 2680 мл для насыщения трех двойных связей). По окончании реакции смесь отфильтрована от катализатора, который промыт метанолом, и фильтрат просушен над сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток разогнан в вакууме и собранная при $121-142^{\circ}$ и 10 мм фракция — 5,7 г, представлявшая собой в основном гидрированный дикетон, подвергнута повторной разгонке. Получено 4,6 г (56,8% теоретического количества) 1,2-дibuтирилциклооктана в виде бесцветной легкоподвижной жидкости с т. кип. $149-155^{\circ}$ при 14 мм; d_4^{20} 0,9768; n_D^{20} 1,4880. M_{RD} найдено 74,328, вычислено 74,460.

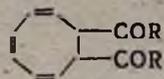
Найдено %: С 76,29, 76,47; Н 11,19, 11,35

$C_{16}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 76,19; Н 11,11.

7,8-Ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриен-1,3,5. К раствору Гриньяра, приготовленному из 20 г (0,183 моля) свежеперегнанного бромистого этила и 2,8 г (0,117 г-ат.) магниевых стружек в 150 мл абсолютного эфира, в течение 15 минут при перемешивании смеси прибавлено 8,6 г (0,045 моля) диацетилциклооктатриена. После прибавления дикетона смесь подогревалась три часа на водяной бане, затем произведен гидролиз подкисленной водой. Эфирный слой отде-

Таблица 2

Диацилциклооктатриены*



R	Взято				Выход diketона			Т. кип. °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %			
	C ₈ H ₂	Li, г	эфира в мл	хлоранг. кислоты в г	г	%					найдено	вычис- лено	найдено		вычислено	
						считая на C ₈ H ₄	считая на C ₈ H ₂ Li ₂						С	Н	С	Н
CH ₃	31,2	4,2	300	40,0	22,8	40,0	50,0	120—130/35	1,0558	1,5160	54,387	54,587	75,72 75,63	7,71 7,42	75,79	7,37
C ₂ H ₅	20,8	2,8	200	31,5	14,8	43,6	51,4	103—111/11	1,0347	1,5180	63,848	63,823	77,06 77,34	8,60 8,48	77,06	8,26
C ₃ H ₇	15,6	2,1	150	32,0	12,6	34,1	42,6	132—145/13	1,0081	1,5089	72,850	73,059	78,02 78,08	8,95 9,12	78,05	8,94
изо-C ₄ H ₉	20,8	2,8	200	41,0	18,8	34,3	40,3	136—145/5	0,9994	1,5113	82,255	82,295	78,67 78,98	9,76 10,07	78,83	9,49

лен, просушен над серноокислым натрием, растворитель удален, остаток разогнан в вакууме. Получено 2 г (17,7% теоретического количества) 7,8-ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 (XXVI, R=CH₃, R'=C₂H₅) в виде тягучей жидкости желтого цвета с температурой кипения 167—175° при 18 мм.

	Найдено %:	C 76,78, 76,99;	H 9,06, 8,86
C ₁₆ H ₂₆ O ₂ .	Вычислено %:	C 76,80;	H 10,40.
	Найдено %:	ОН 1,83	
	Вычислено %:	ОН 2,00.	

10-Оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диметил-9,11-диэтилундекатриен-2,4,6. 3,5 г (0,0155 моля) 7,8-ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 нагрето в вакууме в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты на бане из сплава Вуда. При этом отогналось 2 г вещества в интервале 112—150° при 22 мм.

Отгон просушен над серноокислым натрием и разогнан. Выделено 0,9 г (27,7% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6] 9,11-диметил-9,11-диэтилундекатриена-2,4,6 (XIXa, R=C₂H₅) в виде светло-желтой подвижной жидкости с температурой кипения 141—146° при 20 мм; d_4^{20} 1,0007; n_D^{20} 15227. M_{R_D} найдено 70,787, C₁₆H₂₄OF₂ вычислено 72,480.

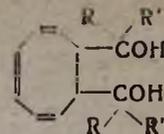
	Найдено %:	C 82,47;	H 10,62
	Вычислено %:	C 82,76;	H 10,34.

Определение гидроксильных групп по методу Терентьева показало их отсутствие.

Синтез ди-(диалкилметилол)-циклооктатриенов (XXVI) так же проводился по общей методике. Описывается получение 7,8-ди-(диметилметилол)-циклооктатриена-1,3,5.

К приготовленному из 3,2 г (0,3 моля) циклооктатриена и 4,2 г (0,6 г-ат.) лития в 300 мл абсолютного эфира дилитийциклооктатриену при перемешивании и охлаждении смеси от —2 до —12° по каплям прибавлен эфирный раствор 29,6 г (0,51 моля) сухого, очищенного ацетона с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 0° (реакция сильно экзотермическая). После прибавления ацетона смесь перемешивалась еще 3½ часа, и продукт реакции разложен водой. Эфирный слой отделен, водный—промыт несколько раз эфиром, и соединенный эфирный раствор просушен над серноокислым натрием. По удалении эфира остаток разогнан в вакууме на две фракции. После отгонки головки, собранной до 157° при 5 мм (12,9 г), полученная при 157—168° и при 5 мм фракция—29 г представляла собой гликоль. Повторной разгонкой головки выделено еще 6,7 г гликоля. Итого получено 35,7 г (67% теоретического количества) 7,8-ди-(диметилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 (XXVI, R=R'=CH₃) в виде тягучего масла желтого цвета, тут же застывающего в стекловидную прозрачную массу.

Ди-(диалкилметилол)-циклооктатриены



R	R'	Взято					Выход гликоля			Т. кип. °C/мм	Т. пл. в °C	Анализ в %				Число OH-групп	
		C ₉ H ₂	Li, г	эфиря в мл	кетона, %	г	%		найдено			вычислено		найдено	вычислено		
							считая на C ₉ H ₈	считая на C ₉ H ₈ Li ₂	С			Н	С			Н	
CH ₃	CH ₃	31,2	4,2	300	29,6	35,7	53,6	67,0	157—168/3	—	75,67 75,48	10,00 10,12	75,68	9,91	1,86	2,00	
CH ₃	C ₂ H ₅	31,2	4,2	300	36,8	40,5	54,0	67,5	161—170/3	—	76,89 77,15	10,47 10,48	76,80	10,40	2,08	2,00	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	31,2	4,2	300	44,0	44,6	53,5	66,9	173—184/5	—	77,88 77,93	11,06 10,83	77,70	10,79	2,20	2,00	
CH ₃	C ₃ H ₇	15,6	2,1	150	25,8	19,0	45,5	56,9	180—191/7	—	77,50 77,22	10,58 10,72	77,70	10,79	2,00	2,00	
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	20,8	2,8	200	38,8	36,3	54,3	67,8	193—203/3	—	78,99 78,74	11,21 11,60	79,04	11,38	2,00	2,00	
тетраметилен		31,2	4,2	300	43,0	38,3	46,6	58,2	194—206/6	119—129	78,79 78,70	9,35 9,77	78,83	9,50	2,20	2,00	
пентаметилен		31,2	4,2	300	50,0	42,0	46,3	58,0	214—222,10	144—145	79,64	10,02	79,47	9,93	2,90	2,00	
CH ₃	C ₆ H ₅	20,8	2,8	200	40,8	37,0	53,2	66,8	200—213/5	—	83,47 83,50	7,77 7,82	83,24	7,51	2,10	2,00	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	10,4	1,4	100	29,2	26,4	56,2	70,2	193—204/6	158—159	86,86 86,87	6,37 6,34	86,81	6,39	2,01	2,00	
CH ₃	CH=C(CH ₃) HC ₂	10,4	1,4	100	17,0	9,5	31,4	39,2	163—173/3	—	79,63 79,82	9,88 10,09	79,47	9,93	1,95	2,00	

* Этот гликоль был недавно описан нами [24], а также Виттигом и Виттенбергом [22], получившими его в виде моноацетата с т. пл. 186—187° и комплексного соединения с этиловым спиртом, плавящегося при 108—111°.

Данные элементарного анализа и результат определения числа гидроксильных групп гликоля приведены в таблице 3. В этой же таблице описаны остальные синтезированные гликоли.

1,2-Ди-(метилэтилметилол)-циклооктан и 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диметил-9,11-диэтилундекан. 8,7 г (0,0312 моля) 7,8-ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 прогидрировано* в присутствии платиновой черни в 85 мл уксусной кислоты. При 28° и 680 мм поглотилось 2700 мл (104%) водорода вместо требующихся 2500 мл для насыщения трех двойных связей. После окончания реакции смесь отфильтрована от катализатора, последний промыт уксусной кислотой, и фильтрат просушен сернокислым натрием. По удалении растворителя остаток разогнан в вакууме. Получены две фракции: а) 130—158° при 11 мм—2,5 г, б) 158—184° при 11 мм—4,1 г, после их дробной перегонки получены:

Первая фракция—2 г (27% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диметил-9,11-диэтилундекана (XXVII, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. кип. 142—147° при 11 мм; d_4^{20} 0,9180; n_D^{20} 1,4782. M_{R_D} найдено 73,414, вычислено 73,881.

Найдено %: С 80,93, 81,06; Н 12,73, 12,80

$C_{16}H_{30}O$. Вычислено %: С 80,67; Н 12,60.

Определение гидроксильных групп по методу Терентьева показало их отсутствие.

Вторая фракция—4 г (50% теоретического количества) 1,2-ди-(метилэтилметилол)-циклооктан в виде густой бесцветной жидкости с т. кип. 170—175° при 11 мм.

Найдено %: С 75,05, 74,92; Н 11,30, 11,55

$C_{16}H_{32}O_2$. Вычислено %: С 75,00, Н 12,50.

1,2-Ди-(тетраметилметилол)-циклооктан и 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-ди-(тетраметил)-ундекан. 7,3 г (0,0266 моля) 7,8-ди-(тетраметилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 прогидрировано в присутствии платиновой черни в 85 мл уксусной кислоты. При 25° и 680 мм поглотилось 2400 мл водорода (109%) вместо требующихся 2200 мл для насыщения трех двойных связей. По окончании реакции смесь отфильтрована от катализатора, последний промыт уксусной кислотой, и фильтрат просушен над сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток разогнан в вакууме и выделены две фракции: а) 136—195° при 3 мм—3,2 г; б) 195—200° при 3 мм—2,1 г.

Вторая фракция представляла собой гидрированный гликоль. Первая фракция, представлявшая собой в основном продукт дегидратации насыщенного гликоля, разогнана вторично. В результате обоих разгонок получены:

* Ранее нами было описано [24] гидрирование семи различного типа производных циклооктатриена, в том числе трех гликолей, на скелетном никелевом катализаторе.

Первая фракция—2,4 г (34,3% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-ди-(тетраметилен)-ундекана (XXVII, R и R'—тетраметилен) в виде бесцветной подвижной жидкости с температурой кипения 162—167° при 4 мм; d_4^{20} 1,9884, n_D^{20} 1,5040. MR_D найдено 78,489, вычислено 78,003.

Найдено %: С 82,22; Н 11,06
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: С 82,44; Н 11,45.

Вторая фракция—2,1 г (28,1% теоретического количества) 1,2-ди-(тетраметиленметилол)-циклооктана в виде густой жидкости с т. кип. 195—200° при 3 мм.

Найдено %: С 77,40, 77,49; Н 11,05, 10,96
 $C_{18}H_{32}O_2$. Вычислено %: С 77,14; Н 11,43.

1,2-Ди-(метилэтилметилол)-циклооктен. 7,2 г (0,0288 моля) 7,8-ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 прогидрировано в присутствии палладия на углекислом кальции (1%Pd) в 100 мл метанола. В наших условиях—25°, 680 мм поглотилось 1500 мл водорода (94%) вместо требующихся 1600 мл для насыщения двух двойных связей. По окончании реакции смесь отфильтрована от катализатора, последний промыт метанолом, и фильтрат просушен над сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток разогнан в вакууме на две фракции: а) 135—159° при 3 мм—1,6 г; б) 159—168° при 3 мм—3,3 г.

Вторая фракция представляла собой гидрированный гликоль. Из первой фракции повторной разгонкой выделено еще 0,9 г гликоля. Итого получено 4,2 г (57,5% теоретического количества) 1,2-ди-(метилэтилметилол)-циклооктена в виде малоподвижной светло-желтой жидкости, т. кип. 159—168° при 3 мм; обесцвечивает хлороформный раствор брома и щелочной раствор перманганата калия.

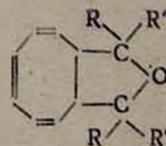
Найдено %: С 75,69, 75,80; Н 11,38, 11,78
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: С 75,59; Н 11,81.

10-Оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диметил-9,11-диэтилундецен. 4,3 г (0,0169 моля) 1,2-ди-(метилэтилметилол)-циклооктена подвергнуто дегидратации в присутствии йода нагреванием в вакууме на бане из сплава Вуда. Перегналось 3,5 г вещества в интервале 110—137° при 7 мм. После просушивания отгона над сернокислым натрием второй разгонкой получено 1,7 г (42,5% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диэтилундецена (XXVIII, R=CH₃, R'=C₂H₅) в виде светло-желтой жидкости с т. кип. 120—125 при 2 мм; d_4^{20} 0,9605, n_D^{20} 1,5075. MR_D найдено 73,180, $C_{18}H_{28}OF$ вычислено 73,414.

Найдено %: С 81,66, 81,90; Н 11,40, 11,70
 Вычислено %: С 81,36; Н 11,86.

Таблица 4

Оксабициклотетраалкилундекатриены



R	R'	Взято		Выход. оксасоед.		Т. кип. °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ %			
		гликоля, г	дегидрати- рующего агента	г	%				найде- но	вычис- лено	найде- но		вычис- лено	
											С	Н	С	Н
CH ₃	CH ₃	3,7	Йод	1,0	29,4	118—123/5	0,9979	1,5345	63,596	63,244	82,01 81,99	9,69 10,24	82,35	9,80
CH ₃	C ₂ H ₅	6,6	Йод	1,7	27,7	130—135/6	0,9656	1,5227	72,360	72,480	82,53 82,37	10,54 10,85	82,76	10,34
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7,0	Йод	1,9	29,2	143—149/5	0,9541	1,5270	83,779	81,716	83,22 82,83	10,11 10,71	83,08	10,77
тетраметилен		1,9	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₃ H	0,5	29,4	155—159/6	—	—	—	—	84,41 84,69	9,53 9,59	84,37	9,37

Определение гидроксильных групп по методу Терентьева показало их отсутствие.

1,2-Ди-(тетраметиленметилол)-циклооктен. 6,2 г (0,0226 моля) 7,8-ди-(тетраметиленметилол)-циклооктатриена-1,3,5 прогидрировано в присутствии палладия на углекислом кальции (1% Pd) в 75 мл метанола. При 26° и 680 мм поглотилось 1250 мл (102,5%) водорода вместо требующихся 1220 мл для насыщения двух двойных связей. По окончании реакции смесь отфильтрована от катализатора, последний промыт метанолом, и фильтрат просушен над сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток разогнан в вакууме; выделены две фракции: а) 159—190° при 5 мм—2 г; б) 190—199° при 5 мм—3 г.

Вторая фракция представляла собой гидрированный гликоль. Из первой фракции повторной разгонкой выделено еще 0,5 г гликоля. Итого получено 3,5 г (55,5% теоретического количества) 1,2-ди-(тетраметиленметилол)-циклооктена в виде светло-желтой густой жидкости с т. кип. 190—199° при 5 мм. Вещество обесцвечивает хлороформный раствор брома и щелочной раствор перманганата калия.

Найдено %: С 77,75, 77,43; Н 10,52, 10,30
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: С 77,70; Н 10,79.

10-Оксабицикло-[0,3,6]-9,11-ди-(тетраметилен)-ундецен. 2,5 г (0,009 моля) 1,2-ди-(тетраметиленметилол)-циклооктена подвергнуто дегидратации нагреванием в вакууме в присутствии *n*-толуолсульфокислоты на бане из сплава Вуда. При этом отогналось 1,3 г вещества в интервале 130—158° при 6 мм. Вещество просушено над сернокислым натрием и разогнано вновь. Получено 1 г (43,5% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-ди-(тетраметилен)-ундецена (XXVIII, R и R' = тетраметилен) в виде светло-желтой подвижной жидкости с т. кип. 140—145° при 7 мм; d_4^{20} 0,9821, n_D^{20} 1,5160. MR_D найдено 79,962; $C_{18}H_{28}OF$ вычислено 78,250.

Найдено %: С 82,87, 82,51; Н 11,04, 10,57
 Вычислено %: С 83,07; Н 10,77.

Определение гидроксильных групп по методу Терентьева показало их отсутствие.

В ы в о д ы

Проведено исследование получения и превращений дикетонов и двутретичных γ -гликолей циклооктатриенового ряда. Описывается 27 новых соединений 17 не описанных в литературе типов.

1. Взаимодействием динатрий- и дилитийциклооктатриенов с хлор- и бромангидридами жирных кислот получены дикетоны циклооктатриенового ряда с выходами 40—51,5%.

2. На примере диацетилциклооктатриена и этилмагнийбромида установлено, что дикетоны циклооктатриенового ряда вступают во взаи-

модействие с гриньяровскими реагентами с образованием двутретичных гликолей циклооктатриенового ряда.

Из диацетилциклооктатриена получить диоксим и 2,4-дифенилгидразон не удалось.

3. При гидрировании в присутствии Pd/CaCO_3 (1%Pd) diketоны легко поглощают три моля эквивалента водорода с образованием diketонов циклооктанового ряда.

4. Взаимодействием динатрий-дилитийциклооктатриенов с алифатическими и циклопарафиновыми кетонами, с окисью мезитила, ацетофеноном и бензофеноном получены двутретичные гликоли циклооктатриенового ряда с выходами 50—70% теоретического количества.

5. При гидрировании полученных двутретичных гликолей в присутствии Pd/CaCO_3 (1% Pd) поглощаются два моля эквивалента водорода с образованием гликолей циклооктенового ряда, а в присутствии платиновой черни—три моля водорода с образованием гликолей циклооктанового ряда.

6. При дегидратации гликолей с помощью йода и *n*-толуолсульфонокислоты отщепляется лишь одна молекула воды. Остающийся в молекуле атом кислорода не гидроксильный, а эфирный.

7. Установлено, что при перегонке гликолей как циклооктатриенового, так и циклооктанового рядов происходит частичная их дегидратация с отщеплением также лишь одной молекулы воды.

8. На основании полученных экспериментальных данных и сопоставления спектров поглощения ряда синтезированных соединений в ультрафиолетовой и инфракрасной областях с известными спектрами циклооктатриенов-1,3,6 и 1,3,5 сделан вывод о том, что циклооктатриеновое кольцо в полученных diketонах и гликолях имеет строение 7,8-замещенных триена-1,3,5. В соединениях присутствуют небольшие количества примесей изомеров (дис-транс- или с 1,3,6-триеновым кольцом). При дегидратации гликолей образуется второй, кислородсодержащий, вероятнее всего тетрагидрофурановый цикл, сконденсированный с восьмичленным углеродным кольцом.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 VIII 1951

Վ. Դ. Ս. զատյան և Հ. Ս. Գյուլի-Քելիյան

ՅԻԿԼՈՎՏԱՏՐԻԵՆԻ ՇԱՐՔԻ ԵՐԿԵՐՈՐԴԱՅԻՆ Դ-ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Ցիկլոօկտատրիենի շարքի միացութիւնները, շնորհիվ նրանց մոլեկուլի աթանդամանի օղակում երեք կրկնակի կապերի առկայութիւն և այն բազմազան քիմիական փոխարկութիւններին, որոնց նրանք կարող են ենթարկուիլ՝ գոյացնելով առայժմ անհայտ հատկութիւններով բազմապիսի նոր միա-

ցութլուններ, մեծ հետաքրքրութիւն են ներկայացնում քիմիական հետազոտութիւններին համար: Չնայած դրան, այդ բնադալառում մինչև այժմ շատ քիչ բան է արված:

Մեզ մասնավորապես հետաքրքրեցին ցիկլոկտատրիենային շարքի դեռևս անհայտ դիկետոններն ու գլիկոլները՝ որպես մոլեկուլում, բացի օդակի երեք կրկնակի կապերից, կաբոնիլային և հիդրօքսիլային խմբեր պարունակող, հետևապես բազմապիսի ռեակցիաների ընդունակ միացութլուններ:

Ենթադրելով, որ այդ շարքի գլիկոլները դեհիդրատացման ժամանակ, հավանաբար, կստացվեն էլ ավելի չհագեցած ածխաջրածիններ—ցիկլոկտատրիենային սածնցլալներ, որոնք, բացի քիմիական այլ հետաքրքիր հատկութլուններից, կունենան նաև պոլիմերանալու ընդունակութլուն, մենք, ի դարձացումն առաջներում մեր կատարած տշխատանքի, կատարել ենք ցիկլոկտատրիենի շարքի դիկետոնների և երկերրորդային գլիկոլների ստացման և որոշ փոխարկութլունների ուսումնասիրութլուն, սինթեզել գրականութլան մեջ չնկարագրված 17 տիպի 27 նոր մախցութլուն:

Դինատրիում- և դիլիթիումցիկլոկտատրիենները ճարպալին շարքի թթուների հալոգենանհիդրիդների հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով ստացել ենք ցիկլոկտատրիենի շարքի դիկետոններ տեսականի 40—51,5⁰/₀ ելքերով, իսկ ալիֆատիկ և ցիկլոպարաֆիհային կետոնների, ինչպես նաև մեզլիտիլի օքսիդի, ացետֆենոնի ու բենզոֆենոնի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով՝ ստացել ցիկլոկտատրիենի շարքի երկերրորդային գլիկոլներ տեսականի 50—70⁰/₀ ելքերով:

Ցուլց ենք սովել, որ ցիկլոկտատրիենի շարքի դիկետոնները Դրինյարի ռեակտիվի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելով գոլացնում են սպասվող երկերրորդային գլիկոլները: Pd/CaCO₃ կատալիզատորի ներկայութլամբ հիդրնիտ գիկետոնները հեշտութլամբ կլանում են 3 մոլ ջրածին և փոխարկվում ցիկլոկտանի շարքի դիկետոններին:

Նույն կատալիզատորի ներկայութլամբ գլիկոլները ջրածնով հագեցնում են իրենց ութանդամանի օդակի միայն երկու կրկնակի կապերը: 3 մոլ ջրածին նրանք միացնում են Pt-սև կատալիզատորի ներկայութլամբ:

Գլիկոլները կատալիտիկ քանակութլամբ լողի կամ ալ-առուռուլոլֆոթթվի օգնութլամբ դեհիդրատացման ենթարկելիս նրանցից պոկվում է ջրի միայն մեկ մոլեկուլ: Դոլացած պրոդուկտի մեջ մնացած թթվածնի առումը ոչ թե հիդրօքսիլային է, այլ եթերային:

Գարգել ենք, որ ինչպես ցիկլոկտատրիենային, նույնպես և ցիկլոկտանային գլիկոլների թորման ժամանակ տեղի է ունենում մասնակի դեհիդրատացում՝ նույնպես ջրի մեկ մոլեկուլի պոկվելով:

Սաացված փորձնական տվյալների ու մեր սինթեզած մի շարք միացութլունների ինֆրակարմիր և ուլտրամանիշակագուլն սպեկտրները ցիկլոկտատրիեններ-1,3,8-ի և -1,3,5-ի նուլնանուն հալտնի սպեկտրների հետ համեմատելու հիման վրա արված է այն եզրակացութլունը, որ մեր սինթեզած դիկետոնների և գլիկոլների ցիկլոկտատրիենային օդակը 1,3,5-տրիենային է, և որ գլիկոլների դեհիդրատացման ժամանակ գոլանում է մոլեկուլի ութանդամանի օդակի հետ կոնդենսված երկրորդ, թթվածին պարունակող, ամենայն հավանականութլամբ՝ տետրահիդրոֆուրանի օդակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Willstätter, E. Waser, Ber. **44**, 3423 (1911); R. Willstätter, W. H. Heidelberger, Ber. **46**, 517 (1913).
2. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Lieb. Ann. **580**, 1 (1948).
3. A. C. Cope, F. A. Hochstein, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2515 (1950).
4. A. C. Cope, M. R. Kinter, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3424 (1951).
5. A. C. Cope, H. O. Van Orden, J. Am. Chem. Soc. **74**, 175 (1952).
6. W. O. Jons, J. Chem. Soc. 1954, 1808; A. C. Cope, W. J. Bally, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2305 (1948); A. C. Cope, H. R. Nace, L. L. Estes, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1123 (1950); K. Alder, H. A. Dortmann, Ber. **87**, 1492 (1954).
7. A. C. Cope, P. T. Moore, W. R. Moore, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5505 (1958).
8. E. R. Lippincott, R. C. Lord, J. Am. Chem. Soc. **79**, 567 (1957).
9. W. O. Jones, Chem. and Ind. **1**, 16 (1955).
10. A. C. Cope, A. A. D'Addico, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3419 (1951).
11. S. Akvoshi, Ts. Matsuda, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2476 (1955).
12. D. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5179 (1955).
13. A. C. Cope, B. D. Tiffany, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4158 (1951).
14. S. F. Schaeron, E. K. Trumbull, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1096 (1954).
15. A. C. Cope, R. M. Pike, D. F. Rugen, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4945 (1954).
16. E. O. Fischer, Ch. Palm, Z. Naturforsch. **14b**, 598 (1959).
17. В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, ДАН АрмССР **20**, 3, 81 (1955).
18. A. Lieben, Monats. **23**, 60 (1902); R. Roger, D. M. Scheford, J. Chem. Soc. **1854**, 812.
19. A. Franke, A. Kroupa, F. Schweitzer, M. Winischhofer, H. Klein-Lohr, M. Just, M. Hackel, I. Reyher, R. Bader, Monats. **89**, 172 (1936).
20. R. C. Olberg, H. Pines, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2260 (1943).
21. В. Д. Азатян, ДАН СССР **83**, 403 (1954).
22. G. Wittig, G. Wittenberg, Lieb. Ann. **836**, 1 (1957).
23. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. **82**, 366 (1960).
24. В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников, Изв. АН АрмССР ХН **10**, 55 (1957).