

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

### Синтез двутретичных ацетиленовых $\gamma$ -гликолей из насыщенных метилкетонов и четырехатомного ацетиленового спирта из диацетонового спирта в среде бензола

Бензол как растворитель при синтезе ацетиленовых гликолей из кетонов и ацетилена был применен ранее [1].

Нами была установлена [2] пригодность бензола как растворителя для получения ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей из ацетилена и ацетона и метилэтилкетона, к которым метод Петрова и сотрудников (конденсация кетонов с ацетиленом в отсутствие растворителей [3]) оказался неприменимым из-за имеющей место при этой реакции дегидратационной конденсации метилкетонов.

Было установлено также, что в ряде опытов по синтезу этим способом 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 образуется также большое количество кристаллического вещества — продукта конденсации пяти молекул ацетона с отщеплением трех молекул воды, чего не было наблюдается в опытах с метилэтилкетонам.

Интересно было выяснить пригодность бензола как растворителя для синтеза ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей также из других метилкетонов, поведение метилкетонов при этих синтезах, а также возможность синтеза этим способом многоатомных ацетиленовых спиртов.

В реакцию конденсации с ацетиленом были введены метилпропил-, метилбутил-, метилизобутил-, метилтретичнобутил-, метиламил- и метилгексилкетоны, диацетоновый спирт и (с целью выяснения возможности повышения выхода ранее полученного этим способом с 64,1%-ным выходом 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6) метилэтилкетон. При этом было соблюдено ранее установленное соотношение КОН: кетон (3:1). Соотношение бензола к кетону в разных опытах составляло 15—25:1 (оптимальное соотношение пока не установлено).

Дегидратационной конденсации при синтезе гликолей в случае какого-либо из упомянутых метилкетонов не наблюдалось. Таким образом оказалось, что в ряду насыщенных кетонов  $\text{CH}_3\text{COR}$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{изо-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$  и  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , дегидратационная конденсация при синтезе ацетиленовых гликолей в среде бензола при комнатной температуре имеет место лишь в случае ацетона.

Достигнутые выходы соответствующих гликолей и тетраола составили: 3,6-диметилэктин-4-диола-3,6 — 74,12% (ранее [2] — 64,1%); 5,8-диметилдодецин-6-диола-5,8 — 73%; 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-диола-4,7 — 69%; 2,2,3,5,6,7-гексаметилэктин-4-диола-3,6 — 49,5%; 7,10-диметилгексадецин-8-диола-7,10 — 88,1%; 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраола-2,4,7,9 — 85%\* теоретического количества. С низкими выходами были получены 4,7-диметилдецин-5-диол-4,7 и 6,9-диметилтетрадецин-7-диол-6,9, что следует приписать или небольшому числу (3 и 5 соответственно) опытов по их синтезу, или же нечетному числу атомов углерода в R в случае метилпропил- и метиламилкетонев, что требует специальной проверки.

В. Д. Азатян и М. В. Василян

Институт органической химии  
АН Арм ССР

Поступило 20 IX 1962

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. W. Johnson, Chemistry of the Acetylenic Compounds 1, 14 (1946).
2. В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, Н. Г. Мушвгян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 101 (1959).
3. А. Д. Петров, Е. М. Митрофанова, М. В. Лесючевская, ДАН СССР 18, 183 (1949).
4. Л. Э. Казарян, С. Г. Аветикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 129 (1960).

---

\* Этот тетраол был получен ранее Казаряном и Аветикян с выходом 45,1% теоретического количества действием диацетонного спирта на суспензию порошкообразных  $\text{CaC}_2$  и КОН в абсолютном эфире [4].