

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.5

СИНТЕЗ ДВУВТОРИЧНЫХ ГЛИКОЛЕЙ
 ЦИКЛООКТАТРИЕНОвого РЯДА

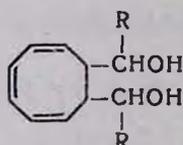
В. Д. АЗАТЯН

Ранее нами было показано [1], что дилитийциклооктатриен легко вступает в реакцию с уксусным альдегидом, с образованием двувторичного гликоля циклооктатриенового ряда.

Эта реакция нами распространена на другие альдегиды жирного ряда: пропионовый и *n*-масляный и бензальдегид.

В таблице 1 приводим некоторые данные, характеризующие эти гликоли.

Таблица 1



R	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	А н а л и з в %				Определ. ОН-групп по Теренгьелу
			С		Н		
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	190—191,5/24	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	73,34	74,19	9,23	9,34	2
C ₂ H ₅	185—190/17	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	75,41	75,63	9,88	9,98	—
<i>n</i> -C ₃ H ₇	174—179,5/5	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	77,01	76,75	10,37	10,47	—
C ₆ H ₅	(тверд. изомер)	C ₂₂ H ₂₂ O ₂	83,09	82,99	7,10	6,96	—

В случае гликолей из масляного и бензойного альдегидов, наряду с густыми жидкими гликолями, получены также бесцветные кристаллические изомеры с температурой плавления 89—90° и 127—128°, соответственно*.

Взаимодействием гликолей из уксусного и пропионового альдегидов с уксусным ангидридом в присутствии небольшого количества плавленого ацетата натрия получены их диацетаты.

* В недавно опубликованной работе [2] описывается выделение из продукта реакции бензальдегида с дилитийциклооктатриеном твердого изомера, плавящегося, в отличие от выделенного нами, при 175°.

Экспериментальная часть

Синтез двувторичных гликолей. К дилитийциклооктатриену, приготовленному в абсолютном эфире в атмосфере азота в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, термометром, механической мешалкой, капельной воронкой и газоприводящей трубкой для подачи азота, при энергичном перемешивании прибавлялось эквивалентное количество свежеперегнанного альдегида в течение 20—40 минут. По мере прибавления альдегида реакционная масса разогревалась и окрашивалась в желто-оранжевый или желто-коричневый цвет и загустевала. После прибавления всего альдегида перемешивание продолжалось еще 30—60 минут. Затем производился гидролиз водой, подкисленной уксусной кислотой. Эфирный слой, отделенный от водного, сушился над безводным сернокислым натрием или магнием. После удаления эфира разгонкой остатка в вакууме выделялся ожидаемый двувторичный гликоль.

Получение диацетата из гликоля уксусного альдегида. К 2,7 г гликоля в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, прибавлено 12 г (избыточное количество) уксусного ангидрида и 0,9 г плавленного уксуснокислого натрия. Смесь нагрета на кипящей водяной бане в течение одного часа, затем перелита в воду, несколько раз промыта водой до исчезновения запаха уксусного ангидрида — уксусной кислоты, просушена над безводным сернокислым магнием и перегнана в вакууме. После отгонки незначительного количества головного погона собрана фракция, кипящая при 145—151°/1 мм; n_D^{20} 1,4886, d_4^{20} 1,075. MR_D найдено 75,06. $C_{16}H_{22}O_4$. Вычислено MR_D 74,68. Найдено %: С 69,06; Н 8,01. Вычислено %: С 69,04; Н 7,97. Выход 33,6% теоретического количества.

Аналогично получены диацетаты из гликоля пропионового альдегида, т. кип. 161—166°/20 мм, и бензальдегида.

Взаимодействием гликоля из бензальдегида с хлористым 3,5-динитробензоилом получен его ди-(3,5-динитробензоат) с т. пл. 200°.

Подробные данные и доказательство строения полученных соединений будут описаны позже.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 7 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Азатян, ДАН СССР, 98, 403 (1954).
2. Th. S. Cantrell, H. Chechter, J. Am. Chem. Soc., 87, 136 (1965).