

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ γ -ГЛИКОЛЕЙ
 И МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

II. МОНО- И ДИАЦЕТАТЫ ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ —
 ВОЗМОЖНЫЕ АТТРАКТАНТЫ НАСЕКОМЫХ

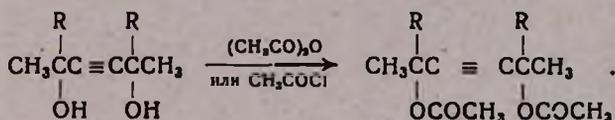
В. Д. АЗАТЯН и М. В. ВАСИЛЯН

Среди появившегося за последние годы значительного количества сообщений о разнообразной биологической активности ряда ацетиленовых соединений мы не нашли упоминания об их активности в качестве аттрактантов.

Работая с ацетиленовыми гликолями и их сложными эфирами и учитывая относительное сходство некоторых аттрактантов с моноацетатами ацетиленовых гликолей (в смысле ненасыщенности молекулы и наличия в ней гидроксильной и ацетильной групп), мы сочли интересным синтезировать моно- и диацетаты ацетиленовых гликолей и проверить их в качестве возможных аттрактантов.

В настоящей работе сообщается о синтезе четырёх диацетатов и семи моноацетатов третичных ацетиленовых γ -гликолей симметричного строения, не описанных в литературе, переданных вместе с четырьмя известными диацетатами на испытание.

Диацетаты синтезировались действием на гликоли как хлористого ацетила, так и ангидрида уксусной кислоты:



Моноацетаты получались их частичным гидролизом с помощью водного раствора едкого кали. В отличие от остальных диацетатов, диацетат бутин-2-диола-1,4 нам не удалось подвергнуть частичному гидролизу ни с помощью едкого кали, ни с помощью поташа или едкого натра.

По данным предварительных испытаний всех синтезированных исходных гликолей и большей части их моно- и диацетатов, проведенных в Институте защиты растений МСХ АН АрмССР, 6,9-диметилдодецин-7-диол-6,9 проявил активность по отношению к дынной мухе (*Myopardalis pardalina* Big.), а моно- и диацетаты 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, 3,6-диметилдоктин-4-диола-3,6 и диацетат 7,10-диметилгексадецин-8-диола-7,10 — по отношению к кольчатому шелкопряду.

Работа в этом направлении продолжается.

Экспериментальная часть

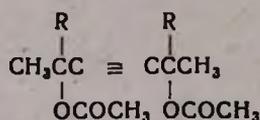
Метил-*n*-пентил- и метил-*n*-гексил кетоны приготовлены по прописи [1] и [2], соответственно.

Синтез ацетиленовых гликолей осуществлен по описанному ранее способу [3]

Диацетаты. К гликолям в абсолютном бензоле, в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты прибавлялся, при нагревании на водяной бане, уксусный ангидрид. После кипячения смеси с обратным холодильником в течение 10—12 часов реакционная смесь обрабатывалась 20%-ным раствором бикарбоната натрия, промывалась водой, затем насыщенным раствором поваренной соли. Органический слой сушился над безводным сернокислым магнием; после удаления растворителя остаток перегонялся в вакууме.

Синтезированные диацетаты, некоторые их константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

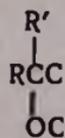


| R | Выход, % | Т. кип., °С/мм | d_4^{20} | n_D^{20} | Молекулярная формула | MR _D | | Анализ, % | | | |
|---|----------|----------------|------------|------------|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|
| | | | | | | найдено | вычислено | С | | Н | |
| | | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| <i>n</i> -C ₄ H ₉ | 80,6 | 154/9 | 0,9452 | 1,4488 | C ₁₈ H ₃₀ O ₄ | 87,90 | 86,6 | 70,43 | 69,64 | 9,85 | 9,74 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | 73,2 | 137/5 | 0,9744 | 1,4482 | C ₁₈ H ₃₀ O ₄ | 85,2 | 86,6 | 69,72 | 69,64 | 9,53 | 9,67 |
| <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ | 68,0 | 162/7 | 0,9437 | 1,4496 | C ₂₀ H ₃₄ O ₄ | 96,06 | 95,87 | 71,48 | 70,97 | 10,09 | 10,12 |
| <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | 61,7 | 148/2 | 0,9299 | 1,4480 | C ₂₂ H ₃₈ O ₄ | 105,24 | 105,10 | 73,13 | 72,69 | 10,52 | 10,45 |

Кроме указанных в таблице, были приготовлены также известные диацетаты: 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6, 3,6-диэтилоктин-4-диола-3,6 и 4,7-ди-*n*-пропилдецин-5-диола-4,7.

Моноацетаты гликолей получались частичным гидролизом диацетатов кипячением в течение 3—4 часов с рассчитанным количеством 50%-ного водного раствора едкого кали, затем экстрагировались эфиром. Эфирный экстракт высушивался, и после отгонки эфира остаток перегонялся.

Константы и данные элементарного анализа моноацетатов представлены в таблице 2.



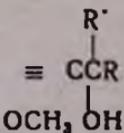
| R | R' | Выход, % | T. кип., °C/мм | d_4^{20} | n_D^{20} |
|-------------------------------|---|----------|-------------------|------------|------------|
| CH ₃ | CH ₃ | 55,5 | 88/13 | 0,9867 | 1,4466 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | 78,3 | 90,2 | 0,9782 | 1,4510 |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | 79,7 | —* | — | 1,4480 |
| CH ₃ | <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | 88,2 | 142/9 | 0,9351 | 1,4566 |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ | 73,3 | 157/7 | 0,9237 | 1,4578 |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | 84,0 | 155/1** | — | 1,4601 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 70,7 | 92/7*** | — | 1,4501 |

* Темп. плавления 46—48°.

** Темп. плавления 22—22°.

*** Темп. плавления 65—66°.

Таблица 2



| Молекулярная формула | MR _D | | А н а л и з, % | | | |
|--|-----------------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|
| | найдено | вычислено | С | | Н | |
| | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| C ₁₀ O ₁₈ O ₃ | 49,77 | 49,56 | 66,21 | 65,20 | 8,84 | 8,75 |
| C ₁₂ H ₂₀ O ₃ | 58,34 | 58,79 | 68,16 | 67,90 | 8,7 | 9,4 |
| C ₁₆ H ₂₈ O ₃ | — | — | 72,17 | 71,6 | 10,4 | 10,4 |
| C ₁₈ H ₂₈ O ₃ | 78,50 | 77,26 | 71,48 | 71,6 | 10,38 | 10,4 |
| C ₁₈ H ₃₂ O ₃ | 87,50 | 87,40 | 72,50 | 72,9 | 11,25 | 10,8 |
| C ₂₀ H ₃₈ O ₃ | — | — | 77,05 | 76,9 | 11,21 | 11,5 |
| C ₁₄ H ₂₄ O ₃ | — | — | 71,21 | 70,0 | 10,9 | 10,06 |

Краткие сообщения

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *A. J. Vogel, Practical Organic Chemistry.* Longmans, Green & Co. London, New York—Toronto, 1948, стр. 466.
2. Там же, стр. 336.
3. *В. Д. Азатян, М. В. Василян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 493 (1962).*