

РЕАКЦИЯ 2-МЕТИЛБУТАНДИОЛА-2,4 С АЛЬДЕГИДАМИ  
 И КЕТОНАМИ

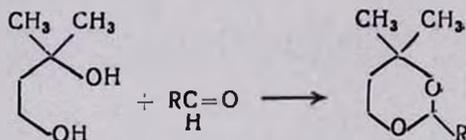
А. А. ГЕВОРКЯН и Г. Г. ТОКМАДЖЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

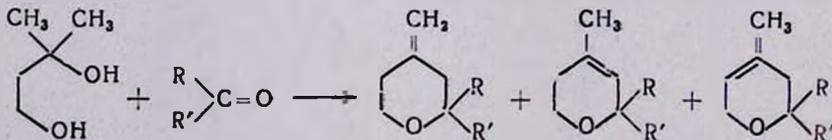
Поступило 13 IV 1976

Известно, что 2-метилпентандиол-2,4 применяется как реагент для выделения и идентификации альдегидов [1]. Учитывая аналогичность структуры и доступность 2-метилбутандиола-2,4 [2], мы ввели его в реакцию с альдегидами.

Оказалось, что 2-метилбутандиол-2,4 с высокими выходами образует 2-алкил(арил)-4,4-диметилдиоксаны-1,3 и может успешно заменять менее доступный 2-метилпентандиол-2,4.



Кетоны в эту реакцию не вступают. В аналогичных условиях они при взаимодействии с 2-метилбутандиолом-2,4 приводят к смеси производных 3,6- и 5,6-дигидропиранов и 4-метилентетрагидропирана.



Полученные 2,2-диалкилдигидропираны идентичны образцам, полученным из 2-метилбутен-1-ола-4 и соответствующих кетонов [3].

Экспериментальная часть

Идентичность и индивидуальность полученных продуктов определяли на хроматографе ЛХМ-8Д с катарометром. Длина колонки 2 м с 6% апнезона-Л на хроматоне, температура 80—130°, скорость газ-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

2-Алкил(арил)-4,4-диметилдиоксаны-1,3. В колбе, снабженной аппаратом-ловушкой Дина-Старка, кипятили смесь 0,1 моля 2-метилбу-

тандиола-2,4 и 0,1 моля альдегида в среде 30 мл бензола в присутствии 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты 8—9 час. После отгонки бензола остаток разгоняли в вакууме.

Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных 2-алкил(арил)-4,4-диметилдиоксанов-1,3 приведены в табл. 1.

*Взаимодействие 2-метилбутандиола-2,4 с кетонами.* Аналогично кипятили смесь 0,1 моля 2-метилбутандиола-2,4 и 0,1 моля кетона в среде 30 мл бензола в присутствии 0,2—0,3 г *n*-толуолсульфокислоты 15—20 час. После отгонки бензола остаток разгоняли в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

2-Алкил(арил)-4,4-диметилдиоксаны-1,3

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	С, %		Н, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	64	34—35/15	1,4240	0,9257	64,45	64,60	10,69	10,70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78	48/14	1,4287	0,9106	66,50	66,66	11,20	11,11
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	83	64—65/14	1,4315	0,9025	68,29	68,35	11,50	11,39
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80	63—64/20	1,4295	0,8984	68,89	68,35	11,48	11,39
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	71—72/13	1,4310	0,9031	69,54	69,70	11,43	11,60
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	77	108—111/11	1,4400	0,9126	72,00	72,00	12,27	12,00
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub>	79	86/2	1,5100	1,0300	75,38	75,00	8,51	8,43

Таблица 2

2,2-Диалкил-4-метил-3,6(5,6)-дигидро- и 4-метилтетрагидропираны

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Соотнош. изомеров, %*	С, %		Н, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48	52—53/13	1,4528	0,8865	55,9:4,2:39,7	76,81	77,14	11,53	11,43
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	40	79—80/10	1,4560	0,8823	35,2:0,2:64,6	78,52	78,57	11,20	11,80
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	22	70—72/8	1,4540	0,8783	40,3:0,2:59,5	78,60	78,57	12,00	11,80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64	92—94/10	1,4585	0,8806	32,9:0,1:67,0	78,34	79,16	11,93	12,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	66	98—100/10	1,4640	0,9613	36,8:0,1:63,1	79,10	79,58	11,20	11,24
(—CH <sub>2</sub> —) <sub>5</sub>		37	79—80/4	1,4900	0,9625	38,4:0,2:61,4	80,12	79,50	10,78	10,80

\* Соотношение площадей хроматографических пиков 2,2-диалкил-4-метилтетрагидропирана, 2,2-диалкил-4-метил-3,6-дигидропирана и 2,2-диалкил-4-метил-5,6-дигидропирана.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. F. Fischer, C. W. Smith, J. Org. Chem., 28, 594 (1963).
2. С. К. Огородников, Г. А. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
3. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 276 (1976).