

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян и Р. С. Гюли-Кевхян

## Синтез дитретичных гликолей из циклооктатетраена

(Представлено А. Л. Мнджояном 27 VII 1954)

Циклооктатетраен - 1,3,5,7, впервые был получен в 1911 году из алкалоида псевдопеллетьерина, находящегося в коре гранатового дерева (<sup>1</sup>). Несмотря на вызвавший к себе большой интерес, он долгое время не мог стать предметом широких исследований, ввиду чрезвычайно трудного и многостадийного синтеза. Систематическое и всестороннее изучение химии циклооктатетраена и его производных началось с 1940 года, когда был осуществлен его синтез из ацетиленов при применении повышенных давлений в присутствии катализаторов (<sup>2</sup>).

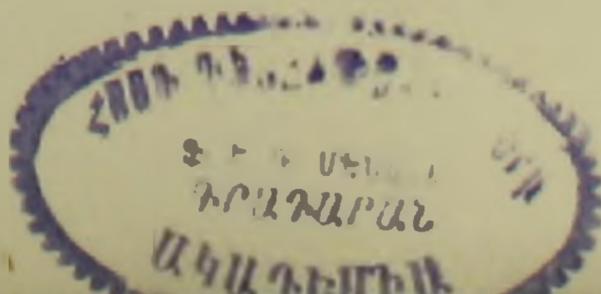
Среди ряда новых производных циклооктатетраена получены также динатрий — и дилитийциклооктатриены, которые почти не изучены. В литературе описаны их реакции лишь с углекислотой и спиртами (<sup>2</sup>). В результате этих реакций были получены циклооктатриен-1,3,6,-дикарбоновая кислота -5,8 и циклооктатриен-1,3,6.

По мнению авторов этой работы, присоединение металлов к циклооктатетраену происходит в положении 1,4, причем в пользу этого допущения не приводятся никаких доказательств.

Несколько позже более близкое изучение продуктов разложения динатрийциклооктатриена метиловым спиртом, а также хлористым аммонием, показало, что в обоих случаях образуется не только циклооктатриен-1,3,6, но и, примерно в равном с ним количестве, циклооктатриен-1,3,5, наряду с другими углеводородами и полимерами (<sup>3</sup>).

Одновременно было установлено, что циклооктатриен-1,3,6 под действием третичного бутилата калия изомеризуется в циклооктатриен-1,3,5.

На основании указанных работ можно сделать вывод, что присоединение щелочных металлов к циклооктатетраену происходит или одновременно в положении 1,4 и 1,2, или только в положении 1,4, с последующей частичной изомеризацией продукта, образующегося при разложении натриевого производного под действием алкоголята щелочного металла или хлористого аммония.



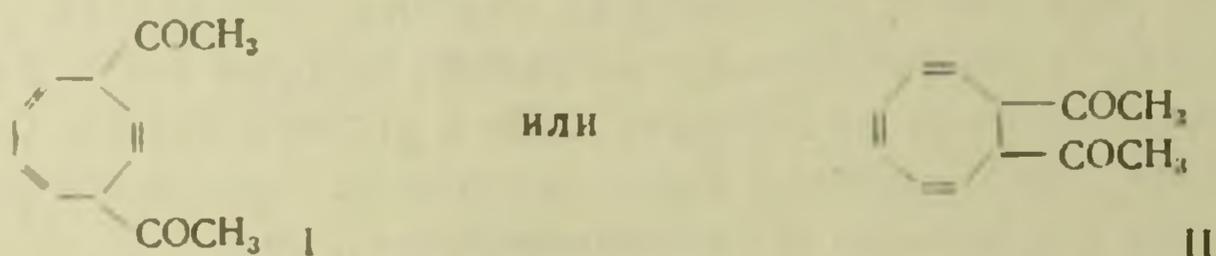
В настоящей работе описывается синтез двух двутретичных гликолей, содержащих циклооктатриеновое кольцо. Один из гликолей был синтезирован взаимодействием этилмагнийбромида с диацетилциклооктатриеном, полученным действием хлор- и бромангидридов уксусной кислоты на динатрийциклооктатриен. Другой гликоль был синтезирован непосредственным взаимодействием ацетона с дилитийциклооктатриеном.

Опыты по синтезу дикетона показали, что в случае бромистого ацетила он получается со сравнительно большим выходом, чем в случае хлористого ацетила. Попытки получить диоксим и динитрофенилгидразон дикетона не дали положительных результатов.

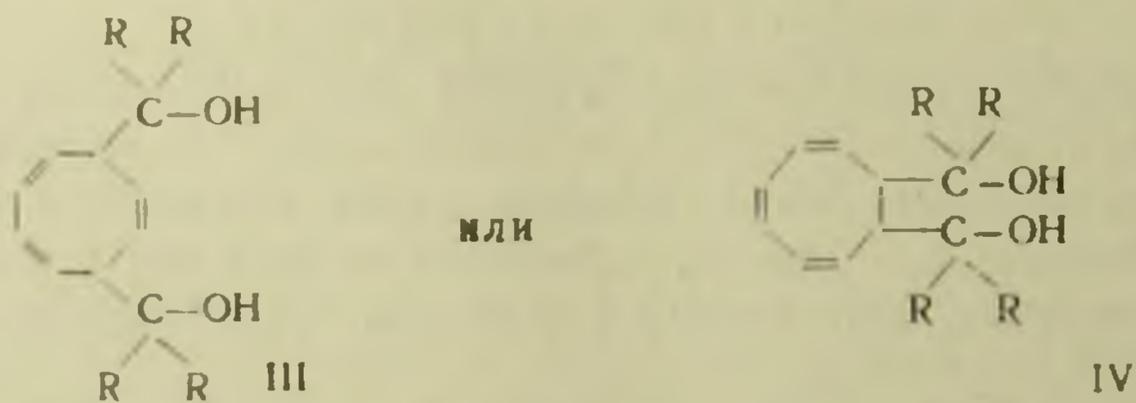
Полученный нами дикетон введен в реакцию с магниевыми производными иодистого метила и бромистого этила. В первом случае выделить индивидуальное вещество не удалось, а во втором случае удалось получить ожидаемый двутретичный гликоль — ди-( $\alpha$ -метил- $\alpha$ -оксипропил)-циклооктатриен.

Полученные двутретичные гликоли довольно стойки, перегоняются без разложения и дегидратации. Они подвергнуты дегидратации в присутствии *p*-толуолсульфокислоты и иода. Установлено, что при этом отщепляется только одна молекула воды.

На основании приведенных выше схем следовало ожидать, что полученный нами диацетилциклооктатриен должен иметь строение



или же должен быть смесью обоих изомеров, а гликоли — строение

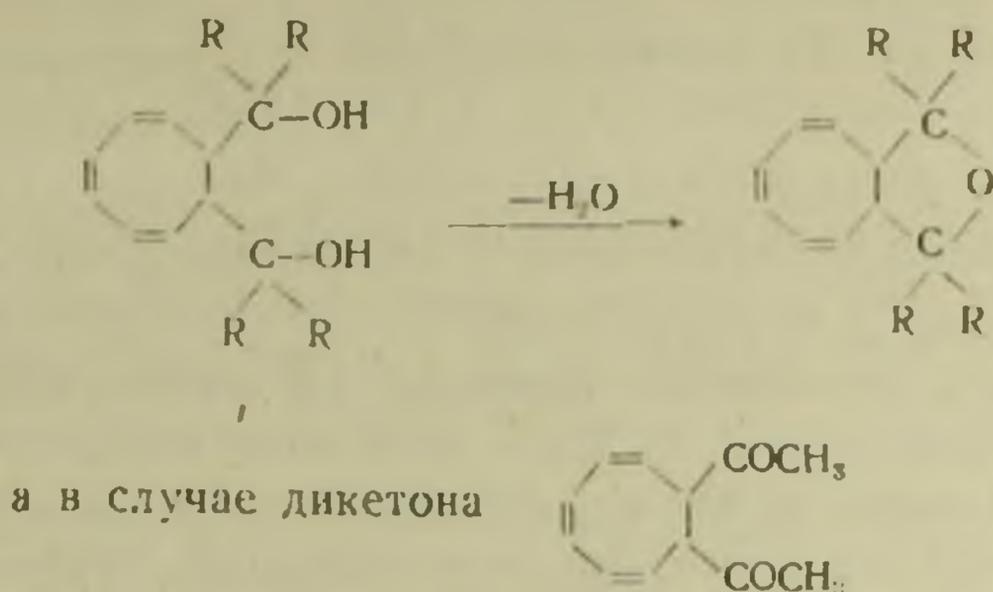


где  $R = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$

или также смесью обоих изомеров.

При дегидратации этих гликолей отщепляются не две молекулы воды, как того можно было ожидать, а только одна молекула, причем в продуктах дегидратации гидроксильных групп не обнаружено. Такое поведение гликолей может быть объяснено, очевидно, только тем, что вода отщепляется за счет двух гидроксильных групп, с образованием тетрагидрофуранового кольца, что может иметь место толь-

ко в том случае, если боковые цепи расположены у соседних атомов углерода:



Аналогичное образование тетрагидрофуранового кольца при дегидратации 1,4-гликолей имеет место довольно легко и описано несколькими авторами (4).

Образование первоначально diketона I или гликоля III и последующая их изомеризация в условиях синтеза в diketон II и гликоль IV, или изомеризация гликоля III в гликоль IV при дегидратации, мало вероятны.

Образуется-ли в условиях наших синтезов один лишь diketон II или гликоль IV, или наряду с ними и изомерные им diketон I и гликоль III—нами пока не установлено.

*Экспериментальная часть.* Динатрий- и дилитийциклооктатриены готовились в абсолютном эфире из циклооктатетраена и тонко размельченного натрия или лития при интенсивном перемешивании смеси от 16 до 20 часов в атмосфере азота. Полученные производные циклооктатетраена, после отделения от не вступивших в реакцию металлов, вводились во взаимодействие с соответствующими компонентами.

1. *Диацетилциклооктатриен. А. Действием хлористого ацетила на динатрийциклооктатриен.*—К приготовленному из 10,4 г (0,10 моля) циклооктатетраена и 5,6 г (0,24 моля) натрия в 250 мл абсолютного эфира динатрийциклооктатриену в течение 2,5 часов прибавлено 12,5 г (0,16 моля) хлористого ацетила при перемешивании смеси. После прибавления всего хлористого ацетила смесь дополнительно перемешивалась 7 часов. За все время реакции температура поддерживалась в пределах  $20-30^\circ$ . Смесь отфильтрована, фильтрат промыт водой и просушен над сернокислым натрием. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 5,3 г диацетилциклооктатриена в виде густой, светложелтой, с запахом камфоры жидкости с т. кип.  $120-130^\circ$  при 37 мм (широкий интервал кипения можно объяснить наличием изомеров).

Выход, считая на динатриевое производное, получающееся по нашим определениям в пределах 70%, составляет 39,8%.

$n_D^{20}$  1,5160;  $d_4^{20}$  1,0558

$MR_D$  найдено.: 54,367

$C_{12}H_{14}O_2$   $\bar{3}$ .  $MR_D$  вычислено: 54,587

0,1042 г вещ.: 0,2893 г  $CO_2$ ; 0,0724 г  $H_2O$

0,1005 г вещ.: 0,2801 г  $CO_2$  0,0698 г  $H_2O$

Найдено $\%$ : С 75,72; 76,01; Н 7,71; 7,71

Вычислено $\%$ : С 75,79; Н 7,37

**Б. Действием бромистого ацетила на динатрийциклоокта-триен.** — К приготовленному из 20,8 г (0,20 моля) циклооктатетраена и 9,5 г (0,41 моля) натрия в 400 мл абсолютного эфира динатрийциклооктатриену в течение 1 часа, при перемешивании, прибавлено 60,3 г (0,49 моля) бромистого ацетила. Смесь дополнительно перемешивалась 7 часов, затем прибавлена вода до растворения бромистого натрия. Эфирный слой отделен и просушен над сернокислым натрием. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 11,5 г диацетилциклооктатриена. Выход, считая на динатриевое производное — 43,2 $\%$ .

**2. Ди-( $\alpha$ -метил- $\alpha$ -оксипропил)-циклооктатриен** К приготовленному из 20 г (0,15 моля) свежеперегнанного бромистого этила и 2,7 г магниевых стружек в 200 мл абсолютного эфира реактиву Гриньяра в течение 15 минут прибавлено 8,6 г (0,05 моля) диацетилциклооктатриена при перемешивании смеси. После прибавления дикетона смесь подогревалась 3 часа на водяной бане с одновременным перемешиванием, затем произведен гидролиз водой. После соответствующей обработки смеси и разгонки в вакууме выделено 2 г ди-( $\alpha$ -метил- $\alpha$ -оксипропил)-циклооктатриена в виде светложелтой, малоподвижной жидкости, с т. кип. 170—175° при 18 мм.

Выход — 17,7 $\%$  теоретического количества; считая же на прореагировавший дикетон (2,8 г, получено обратно) — 26,3 $\%$ .

0,1034 г вещ.: 0,2919 г  $CO_2$ ; 0,0825 г  $H_2O$

0,1029 г вещ.: 0,2897 г  $CO_2$ ; 0,0839 г  $H_2O$

Найдено $\%$ : С 76,99; 76,78; Н 8,86; 9,06

$C_{16}H_{26}O_2$ . Вычислено $\%$ : С 76,80; Н 10,40

**3. Ди-( $\alpha$ -метил- $\alpha$ -оксиэтил)-циклооктатриен.** — К приготовленному из 20 г (0,19 моля) циклооктатетраена и 3,5 г (0,50 моля) лития в 200 мл абсолютного эфира дилитийциклооктатриену в течение 30 минут прибавлено 23 г (0,40 моля) сухого ацетона при перемешивании смеси. Гидролиз произведен подкисленной уксусной кислотой водой. После обычной обработки смеси и разгонки в вакууме выделено 16 г ди-( $\alpha$ -метил- $\alpha$ -оксиэтил)-циклооктатриена в виде светложелтой жидкости с т. кип. 170—180° при 13,5 мм. Полученный двутретичный гликоль при комнатной температуре застывает в прозрачную стекловидную массу. Выход, считая на дилитиевое производное, получающееся в пределах 80 $\%$ , составляет 46,8 $\%$ .

0,0988 г вещ.: 0,2732 г CO<sub>2</sub>; 0,0892 г H<sub>2</sub>O

0,0980 г вещ.: 0,2718 г CO<sub>2</sub>; 0,0876 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: С 75,41; 75,64; Н 10,03; 9,93

Вычислено %: С 75,63; Н 9,97

4. Дегидратация ди-( $\alpha$ -метил- $\alpha$ -оксипропил)-циклооктатриена — 3,5 г гликоля было перегнано в вакууме при 22 мм в присутствии 0,1 г п-толуолсульфокислоты. Вещество перегналось в пределах 105—120°. При повторной перегонке выделено 0,9 г продукта дегидратации с т. кип. 100—106° при 22 мм. Выход — 27,3% теоретического количества.

0,0918 г вещ.: 0,2776 г CO<sub>2</sub>; 0,0778 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: С 82,47; Н 10,62

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O. Вычислено %: С 82,76; Н 10,4

Анализ, по методу Терентьева, на присутствие гидроксильных групп дал отрицательный результат.

5. Дегидратация ди-( $\alpha$ -метил- $\alpha$ -оксиэтил)-циклооктатриена 3,7 г гликоля подвергнуто дегидратации в присутствии нескольких кристалликов иода. Повторной перегонкой выделен 1 г продукта дегидратации с т. кип. 127—132° при 19 мм. Выход — 29,4% теоретического количества.

2,804 мг вещ.; 8,430 мг CO<sub>2</sub>; 2,595 мг H<sub>2</sub>O

4,299 мг вещ.: 12,895 мг CO<sub>2</sub>; 3,895 мг H<sub>2</sub>O

Найдено %: С 81,99; 81,80; Н 10,24; 10,06

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O. Вычислено %: С 82,35; Н 9,84

И в этом случае определение гидроксильных групп дало отрицательный результат.

**Выводы.** 1. Показано, что динатрийциклооктатриен вступает в реакцию с хлор- и бромангидами уксусной кислоты, образуя ди-ацетилциклооктатриен.

2. Взаимодействием diketона с этилмагнийбромидом и непосредственным действием ацетона на дилитийциклооктатриен получены соответствующие двутретичные гликоли.

3. Проведена дегидратация гликолей в присутствии п-толуолсульфокислоты и иода.

Установлено, что при этом отщепляется одна молекула воды. Это обстоятельство подтверждает, что боковые цепи гликолей расположены в положении 7,8 циклооктатриенового кольца.

Химический институт  
Академии наук Армянской ССР

Վ. Դ. ԱԶԱՏՅԱՆ ԵՎ Զ. Ս. ԳՅՈՒԼԻ-ՔԵՎԽՅԱՆ

Երկերրորդային գլիկոլների սինթեզը ցիկլոօկտատրիաներից

Ցիկլոօկտատրիան - 1,3,5,7-ը առաջին անգամ սինթեզվել է 1911 թ. Նոննուկեզևսով դանիոց, արդեն պատրաստի ութանդամանի ածխածնային օդակ պարունակող պսևիդոսպերմերին ալկալոիդից:

Չնայած քիմիկոսների շրջանում իր նկատմամբ առաջացրած շատ մեծ հետաքրքրու-  
թյանը, այդ միացութունը մնում էր առեղծվածային և լայն հետազոտութունների առար-  
կա չգարձավ իր ստացման չափազանց դժվար և աշխատարար լինելու պատճառով:

Ցիկլոկտատետրաենի և նրա ածանցյալների քիմիայի սիստեմատիկ և բազմակողմանի  
ուսումնասիրութունն սկսվեց միայն 1940 թվականից, երբ իրագործվեց նրա սինթեզն աղե-  
տիլենից՝ համապատասխան կատալիզատորներ և բարձր ճնշումներ դործադրելով:

Ցիկլոկտատետրաենի մի շարք նոր ածանցյալների իվում ստացված են նաև նրա  
դինատրիումական և դիլիթիումական միացութունները, որոնք համարյա բոլորովին չեն,  
ուսումնասիրված: Գրականության մեջ նկարագրված են նրանց ռեակցիաները միայն  
ածխածնի դիօքսիդի և սպիրտների հետ: Այդ ռեակցիաներով ստացվել են ցիկլոկտա-  
տրիեն - 1,3,6 - դիկարբոնական - 5,8 - թթուն և ցիկլոկտատրիեն - 1,3,6-ը, որին հա-  
մապատասխան էլ նատրիումի կամ լիթիումի միացումը օդակին բնույնով է ողակի  
1,4 — դիրքերում, դրա համար որևէ ապացույց չբերելով: Ավելի ուշ մեթանոլով և ամո-  
նիումի քլորիդով դինատրիումցիկլոկտատրիենի տարրալուծման պրոդուկտների ավելի  
ուշագիտ ուսումնասիրութունը ցույց տվեց, որ երկու դեպքում էլ դոյանում է ոչ միայն  
ցիկլոկտատրիեն - 1,3,6, այլև ցիկլոկտատրիեն - 1,3,5, այլ ածխաջրածինների և  
պոլիմերների հետ միասին: Արժամանակ սլարգվել է, որ ցիկլոկտատրիեն - 1,3,6-ը  
կալիումի երրորդային բուտիլատի ազդեցությամբ փոխարկվում է ցիկլոկտատրիեն-  
- 1,3,5-ի: Այդ բոլորի հիման վրա կարելի է եզրակացնել, որ ալկալիական մետաղները  
միանում են ցիկլոկտատետրաենին կամ միաժամանակ 1,4 և 1,2 դիրքերում, կամ միայն  
1,4 դիրքում, որից հիդրոլիզով ստացվող ցիկլոկտատրիեն - 1,3,6-ը մասամբ իզոմերաց-  
վում է ալկոհոլատի կամ ամոնիումի քլորիդի ազդեցությամբ:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված է ցիկլոկտատրիենային օդակով դիկետոնի և  
երկերրորդային գլիկոլների ստացումը: Դիկետոնն ստացել ենք դինատրիումցիկլոկտա-  
տրիենի վրա բացախաթթվի քլոր- կամ բրոմանհիդրիդներ ազդելով, իսկ գլիկոլներից  
մեկն ստացել ենք դիկետոնի վրա էթիլմագնեդիումբրոմիդի ազդելով, մյուսը՝ դիլիթիումցիկ-  
լոկտատրիենի հետ ացետոնի անմիջական ռեակցիայով:

Ստացված երկերրորդային գլիկոլները թորվում են առանց դեհիդրատացման և քայ-  
քայման: Նրանց դեհիդրատացումը կատարված է յոդի և սլ-տոլուոլսուլֆոթթվի օգնու-  
թյամբ: Պարզված է, որ պոկվում է ջրի ոչ թե երկու մոլեկուլ, ինչպես կարելի էր սպա-  
սել, այլ միայն մեկ մոլեկուլ, իսկ դեհիդրատացման պրոդուկտի մեջ հիդրօքսիլային  
խմբեր չեն հայտարբերված: Գլիկոլների այդպիսի վարքը կարելի է բացատրել, ակներևա-  
բար, միայն նրանով, որ ջուրը պոկվում է երկու հիդրօքսիլների հաշվին և դոյանում է  
տետրահիդրոֆուրանի օդակ, որը կարող է տեղի ունենալ միայն այն դեպքում, երբ ստաց-  
ված գլիկոլների մեջ կողքի շղթաները դասավորված լինեն օդակի հարևան ածխածնային  
ատոմների մոտ՝ 1,2 դիրքում (1,4 գլիկոլ), և ոչ թե 1,6 դիրքում (1,6 - գլիկոլ): 1,4-  
-գլիկոլների դեհիդրատացումով տետրահիդրոֆուրանի օդակի նմանօրինակ դոյացումը  
տեղի է ունենում բավականին հեշտությամբ զրականության մեջ նկարագրված է: Ակրդր-  
նապես 1,6 դիկետոնի (1,4- միացմամբ) կամ 1,6 գլիկոլների դոյանալը և սինթեզի սլայ-  
մաններում նրանց հետագա իզոմերացումը 1,6 — դիկետոնի (1,2 — միացում) և 1,4 գլի-  
կոլի անհամաձայնական է:

Մեր սինթեզների ընթացքում արդյոք միայն 1,4 - դիկետոնն ու 1,4 - գլիկոլներն  
են դոյանում, թե նրանց հետ միասին դոյանում են նաև 1,6 — դիկետոնը և 1,6 գլիկոլը  
— առայժմ պարզված չէ:

#### ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> P. Вильштеттер и В. Вазер, В., 44,3423 (1911). <sup>2</sup> В. Реппе, О. Шлихтинг, К. Кла-  
гер и Т. Тёпель, Апп., 560, 1 (1948). <sup>3</sup> А. Ц. Коуп и Ф. А. Хохштейн, J. Am. Chem.  
Soc., 72, 2515, (1950). <sup>4</sup> А. Либен, Monatsh., 23, 60, 1902; P. Роджер и Д. М. Шеферд,  
J. Chem. Soc., 1954, 812.