

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян и Р. С. Гюли-Кевхян

## Окисление циклооктена селенистой кислотой

(Представлено А. Л. Миджояном 31. III. 1955)

Известно, что селенистый ангидрид и селенистая кислота, как окислители органических соединений, обладают рядом интересных особенностей по сравнению с другими окислителями. Одна из этих особенностей заключается в том, что при окислении ими олефинов, как жирных, так и циклических, содержащих по соседству с двойной связью метиленовую или метильную группу, окисление направляется в первую очередь на метиленовую и только в случае отсутствия ее — на метильную группу, а двойная связь остается нетронутой.

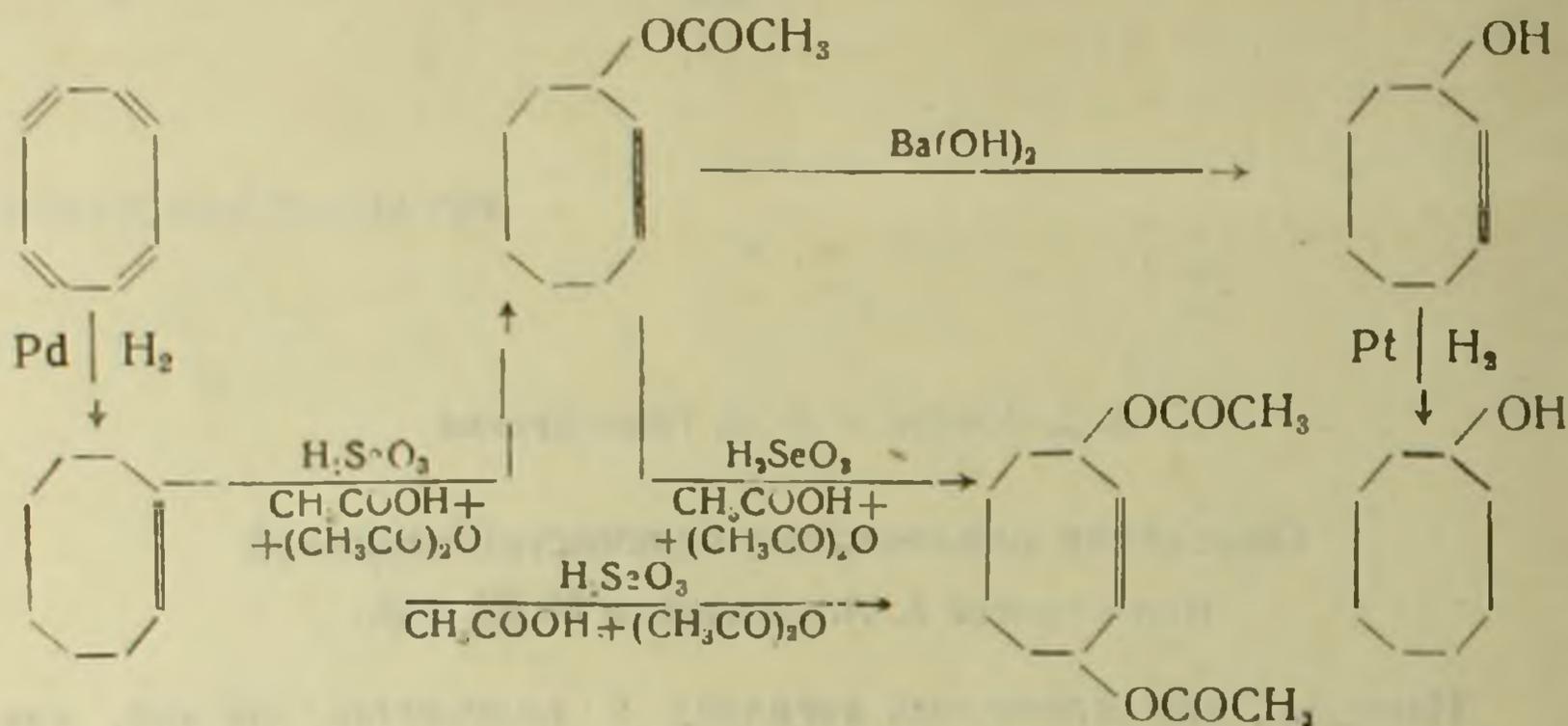
Из ряда циклоолефинов в литературе описано окисление циклопентена селенистым ангидридом (<sup>1</sup>) и циклогексена селенистой кислотой (<sup>2</sup>) в уксусном ангидриде. В обоих случаях окисляются находящиеся в  $\alpha$ -положении к двойной связи, одновременно одна и обе метиленовые группы, образуя смесь соответствующих моно- и диацетатов, гидролизом которых получают их спирты.

Мы нашли интересным изучить действие селенистой кислоты на циклооктен. Окисление проведено в смеси ледяной уксусной кислоты с уксусным ангидридом.

Результаты наших опытов показали, что окисление циклооктена селенистой кислотой происходит также по общему правилу, т. е. в данном случае окисляются находящиеся по соседству с двойной связью одновременно одна и обе метиленовые группы. При этом образуется смесь ацетатов циклооктенола—3 и циклооктендиола—3,8, причем со значительным преобладанием моноацетата, как это имеет место и в случаях окисления циклопентена и циклогексена. Гидролизом ацетата циклооктенола—3 с помощью гидрата окиси бария получен циклооктенол—3, строение которого доказано его гидрированием в циклооктанол.

Изучено также окисление в тех же условиях полученного нами ацетата циклооктенола—3. Проведенные опыты по окислению ацетата с различной продолжительностью подогрева смеси, при прочих равных

условиях, дали одинаковый результат — диацетат циклооктендиола—3,8 с одним и тем же выходом.



Диацетат, полученный обоими способами, повидимому, представляет собой смесь изомеров, так как перегоняется в широком интервале, как это имеет место в случае, например, циклооктандиола, полученного окислением циклооктена надмуравьиной кислотой (3).

*Экспериментальная часть.* Исходный циклооктен мы получали из синтезируемого нами циклооктатетраена, гидрируя его в присутствии палладия (4).

Окисление циклооктена проводилось следующим образом.

К раствору циклооктена в смеси ледяной уксусной кислоты с уксусным ангидридом сразу или порциями прибавлялась селенистая кислота при перемешивании. При этом смесь или вовсе не подогревалась, или подогревалась в пределах 70—100°. После прибавления всего количества селенистой кислоты перемешивание смеси в различных опытах продолжалось от 10,5 до 25 часов при температуре 100—120°. По окончании реакции смесь отфильтровывалась от выпавшего селена, промывалась водой для удаления уксусной кислоты и уксусного ангидрида, а образовавшиеся продукты экстрагировались эфиром или перегонялись с водяным паром. Во втором случае переходил в основном моноацетат, а значительная часть диацетата оставалась в перегонной колбе, почему и приходилось дополнительно экстрагировать. После просушки хлористым кальцием эфирной вытяжки в первом случае, или отделенного от воды маслянистого слоя во втором, — разгонкой в вакууме выделялись: ацетат циклооктенола—3 и диацетат циклооктендиола—3,8.

*Ацетат циклооктенола—3.* В трехгорлую колбу емкостью в 100 мл, с мешалкой, обратным холодильником и термометром, внесено 11 г (0,10 моля) циклооктена, 11 г ледяной уксусной кислоты и 11 г уксусного ангидрида. Затем в 4 порции прибавлено 4,4 г (0,035 моля) селенистой кислоты в течение 1 часа. По прибавлении

каждой порции смесь нагревалась до 70—75°, затем температуре давалось понизиться до 30—35° и добавлялась следующая порция. После прибавления всей селенистой кислоты смесь нагревалась до 100—110° в течение 25 часов и экстрагировалась эфиром. После удаления эфира выделено 6,5 г ацетата циклооктенола—3 с т. кип. 113—115° при 27 мм в виде бесцветной, легкоподвижной, с приятным запахом жидкости. Выход — 38,5% теоретического количества, считая же на прореагировавший циклооктен (2,1 г получено обратно) — 48%.

$n_D^{20} 1,4813$ ;  $d_4^{20} 0,9937$

$MR_D$  найдено: 48,136

$C_{10}H_{16}O_2$  | $\bar{F}$ .  $MR_D$  вычислено: 47,917

0,1082 г вещ.: 0,2830 г  $CO_2$ ; 0,0962 г  $H_2O$

0,1029 г вещ.: 0,2700 г  $CO_2$ ; 0,0898 г  $H_2O$

Найдено %: С 71,33; 71,56; Н 9,87; 9,69

$C_{10}H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 71,42; Н 9,52

В этом опыте диацетата циклооктендиола—3,8 получено 7% теоретического количества.

*Диацетат циклооктендиола—3,8.* К раствору 14 г (0,11 моля) циклооктена в смеси 28 г ледяной уксусной кислоты с 28 г уксусного ангидрида в 3 порции прибавлено 5,5 г (0,043 моля) селенистой кислоты в течение 1 часа с подогреванием смеси после каждой порции до 70—75°. Затем смесь нагревалась до 115—117° в течение 10,5 часов. Перегонкой смеси с водяным паром выделен моноацетат циклооктенола—3 (5 г), а экстрагированием остатка эфиром выделено 5,6 г диацетата циклооктендиола—3,8, перегнавшегося в интервале 138—160° при 16 мм в виде желтой, густой, также с приятным запахом жидкости.

Выход — 19,4% теоретического количества, считая же на прореагировавший циклооктен (3 г получено обратно) — 24,3%.

$n_D^{20} 1,4835$ ;  $d_4^{20} 1,0920$

$MR_D$  найдено: 59,156

$C_{12}H_{18}O_4$  | $\bar{F}$ .  $MR_D$  вычислено: 58,807

0,1029 г вещ.: 0,2393 г  $CO_2$ ; 0,0780 г  $H_2O$

0,1008 г вещ.: 0,348 г  $CO_2$ ; 0,0746 г  $H_2O$

Найдено %: С 63,42; 63,52; Н 8,42; 8,22

$C_{12}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 63,71; Н 7,92

*Окисление ацетата циклооктенола—3.* К раствору 6,3 г (0,04 моля) ацетата в смеси 15 г уксусной кислоты с 15 г уксусного ангидрида прибавлено 2,5 г (0,02 моля) селенистой кислоты в 4 порции. После каждой порции смесь нагревалась до 80—85°, затем температуре давалось понизиться до 40—45°, после чего прибавлялась следующая порция. По прибавлении всего количества селенистой кислоты смесь нагревалась 13 часов при 110—120°. В другом опыте



с теми же количествами компонентов нагревание смеси при той же температуре длилось 20 часов. Полученный продукт в обоих случаях экстрагировался эфиром и просушивался хлористым кальцием. После разгонок в вакууме выделено по 2,3 г диацетата циклооктендиола—3,8, перегнавшегося в интервале 145—160° при 16 мм. Выход 27% теоретического количества:  $n_D^{20}$  1,4824.

0,1018 г вещ.: 0,2364 г  $\text{CO}_2$ ; 0,0744 г  $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: С 63,33; Н 8,12

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Вычислено %: С 63,71; Н 7,92

*Циклооктенол—3*. Смесь 8 г ацетата циклооктенола—3, 35 г гидрата окиси бария и 125 мл воды нагревалась с обратным холодильником в течение 24 часов до исчезновения запаха ацетата. После соответствующей обработки смеси выделено 4,5 г циклооктенола—3 в виде бесцветной, густоватой жидкости с т. кип. 101,5—103,5° при 17 мм. Выход 75% теоретического количества.

$n_D^{20}$  1,5000;  $d_4^{20}$  0,9655

$\text{MR}_D$  найдено: 38,382

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$   $\text{MR}_D$  вычислено: 38,552

0,0983 г вещ.: 0,2744 г  $\text{CO}_2$ ; 0,1006 г  $\text{H}_2\text{O}$

0,1038 г вещ.: 0,2876 г  $\text{CO}_2$ ; 0,1057 г  $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: С 76,13; 75,93; Н 11,37; 11,36

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ . Вычислено %: С 76,19; Н 11,11

Для доказательства строения циклооктенола 3,2,5 г спирта прогидрировано в присутствии платиновой черни. Поглощено почти теоретическое количество водорода. Выделенный циклооктанол обладал следующими свойствами:

Т. кип. 99,5—100,5° при 15 мм;  $n_D^{20}$  1,4830;  $d_4^{20}$  0,9776; по литературным данным, для циклооктенола: т. кип. 100—101° при 15 мм;  $n_D^{20}$  1,4871;  $d_4^{20}$  0,9740 (3).

Т. кип. 111,3—111,7° при 25 мм (5); 99° при 16 мм (6).

*Выводы*. 1. Установлено, что при окислении циклооктена селенистой кислотой в смеси ледяной уксусной кислоты с уксусным ангидридом окисляются активированные соседством двойной связи одновременно одна и обе метиленовые группы.

2. Получены не описанные в литературе ацетат циклооктенола—3 и диацетат циклооктендиола—3,8. Выход ацетата составляет 38,5% теоретического количества; считая же на прореагировавший циклооктен — 48%. Выход диацетата — 19,4% теоретического количества; считая же на прореагировавший циклооктен — 24,3%.

3. Установлено, что ацетат циклооктенола—3 окисляется селенистой кислотой в среде уксусной кислоты и уксусного ангидрида с образованием диацетата циклооктендиола—3,8 с выходом 27% теоретического количества.

4. Гидролизом ацетата циклооктенола—3 с помощью гидрата окиси бария получен не описанный в литературе циклооктенол—3 с выходом 75% теоретического количества. Строение спирта доказано его гидрированием в циклооктанол.

Химический институт  
Академии наук Армянской ССР

#### Վ. Դ. ԱԶԱՏՅԱՆ ԵՎ Ն. Ս. ԳՅՈՒԼԻ-ՔԵՎԵՅԱՆ

### Ցիկլոօկտենի օքսիդացումը սելենային թթվով

Հայտնի է, որ սելենային անհիդրիդը<sup>1</sup> և սելենային թթուն իրրև օքսիդիչներ ունեն մի շարք հետաքրքիր առանձնահատկություններ՝ համեմատած ուրիշ օքսիդիչների հետ: Այդ առանձնահատկություններից մեկը կայանում է նրանում, որ թե ալեֆատիկ և թե ցիկլիկ, կրկնակի կապին կից մեթիլենային կամ մեթիլ խումբ պարունակող օլեֆինների օքսիդացման ղեպքում, առաջին հերթին օքսիդանում է մեթիլենային խումբը, իսկ նրա բացակայության դեպքում՝ մեթիլ խումբը, որի ընթացքում կրկնակի կապը մնում է անփոփոխ:

Ցիկլոօլեֆինների շարքից գրականության մեջ նկարագրված է ցիկլոպենտենի օքսիդացումը սելենային անհիդրիդով և ցիկլոհեքսենի օքսիդացումը սելենային թթվով բացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված է սելենային թթվի ազդեցությունը ցիկլոօկտենի վրա: Օքսիդացումը տարվել է սառցային բացախաթթվի և բացախաթթվի անհիդրիդի խառնուրդում:

Մեր փորձերի արդյունքները ցույց են տվել, որ ցիկլոօկտենի օքսիդացումը սելենային թթվով ընթանում է նույնպես ընդհանուր կանոնի հիման վրա, այսինքն՝ տվյալ ղեպքում օքսիդանում են միամասնակ կրկնակի կապին կից մեկ և երկու մեթիլենային խմբերը և գոյանում է ցիկլոօկտենոլ—3-ի և ցիկլոօկտենդիոլ—3,8-ի ացետատների խառնուրդ, ըստ որում մոնոացիտատի զգալի գերակշռությամբ, ինչպես այդ տեղի է ունենում ցիկլոպենտենի և ցիկլոհեքսենի օքսիդացման ղեպքում: Ցիկլոօկտենոլ—3-ի ացետատը ստացված է 38,5% իսկ ցիկլոօկտենդիոլ—3,8-ի դիացետատը ստացված է 19,4% ելքով:

Ցիկլոօկտենոլ—3-ի ացետատի հիդրոլիզը, բարի ուժի հիդրօքսիդի օգնությամբ, տվել է 75% ելքով ցիկլոօկտենոլ—3, որի կառուցվածքն ապացուցված է նրա հիդրմամբ մինչև ցիկլոօկտանոլ:

Ուսումնասիրված է նաև մեր ստացած ցիկլոօկտենոլ 3-ի ացետատի օքսիդացումը նույն պայմաններում, որի արդյունքն է եղել ցիկլոօկտենդիոլ—3,8-ի դիացետատի գոյացումը 27% ելքով:

Ցիկլոօկտենոլ 3-րի ացետատը, ցիկլոօկտենոլ—3-ի և ցիկլոօկտենդիոլ—3,8-ի դիացետատը նկարագրվում են առաջին անգամ:

#### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> E. Дан, И. Шмитт, Ц. Раутентаух. Ann., 532, 29 (1937). <sup>2</sup> Ю. А. Арбузов, Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин. Изв. АН СССР, ОХН, 163 (1945). <sup>3</sup> А. Ц. Коуп, С. В. Фентон и Ц. Ф. Спенсер. Y. Am. chem. Soc., 74, 5384 (1952). <sup>4</sup> В. Ренне, О. Шлихтинг, К. Клагер и Т. Тепель. Ann., 5601 (1948). <sup>5</sup> Е. П. Кохлер, М. Тичлер, Н. Поттнер и Н. Томсон. I Am. chem. Soc., 61, 1051 (1939). <sup>6</sup> М. Кобельт, П. Берманн, В. Прелог и Л. Ружичка, Helv. Chim. Acta, 32, 256 (1949).