

М. А. ЧЕЛЬЦОВА и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

О СИНТЕЗЕ И ДЕГИДРАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЛИКОЛЕЙ

В работе А. Д. Петрова и П. С. Санина (1) было показано, что щавелевая кислота является хорошим дегидратирующим агентом для двутретичных гликолей даже относительно высокого молекулярного веса (состава C_{18} — C_{26}). Неизменно получались чистые диолефиновые углеводороды, хотя и с невысокими выходами.

В настоящем исследовании была сделана попытка получения высших диолефинов изоструктуры состава C_{30} и C_{43} дегидратацией над щавелевой кислотой соответственных гликолей. Однако при дегидратации этих высокомолекулярных гликолей была получена уже смесь углеводородов с кислородсодержащими соединениями, не содержащими гидроксильных групп (по реакции Церевитинова). После этого была сделана попытка получить гексаены состава C_{14} и C_{18} дегидратацией, соответственно, тетрааллил-этандиола и тетрааллил-гександиола. Успехом увенчалась лишь дегидратация последнего над $CuSO_4$. Интересно отметить, что при дегидратации этого гликоля имело место превращение аллильных радикалов в пропенильные. Ранее близкие к указанному изомерные превращения наблюдались в ряду диолефинов, получавшихся Васон и Farmer (2), Я. М. Слободиным (3) и А. Д. Петровым (4) дегидратацией третичных спиртов состава $C_nH_{2n-1}OH$.

Экспериментальная часть

7-12-дигексил-октадекандиол-7-12. Синтезировался по Гриньяру из бромистого гексила и дибутилового эфира адипиновой кислоты. Гликоль, идентифицированный приводимыми ниже данными анализа, представлял собою иглочки с т. пл. $69,5-70^\circ$. Выход 12% .

Элементарный анализ

- I. 5,40 мг вещ.: 15,98 мг CO_2 ; 6,70 мг H_2O .
II. 5,85 мг вещ.: 17,32 мг CO_2 ; 7,16 мг H_2O .
Найдено %: C 80,71; 80,75; H 13,90; 13,70.
 $C_{30}H_{62}O_2$. Вычислено %: C 79,30; H 13,66.

Определение молекулярного веса криоскопическим методом

- 0,1650 г вещ.: 12,238 г бензола, $\Delta t = 0,152^\circ$.
0,1605 г вещ.: 12,464 г бензола, $\Delta t = 0,150^\circ$.
Найдено $M = 456,2; 441,2$.

$C_{30}H_{62}O_2$. Вычислено $M = 454,5$.

Определение гидроксильных групп по Чугаеву-Церевитинову

- 0,1542 г вещ.: 20,6 мг CH_4 (752 мм, $23,5^\circ$).
0,1720 г вещ.: 22,3 мг CH_4 (752 мм, $24,0^\circ$).
Найдено %: OH 7,96; 7,17.
 $C_{30}H_{62}O_2$. Вычислено %: OH 7,50.

Дегидратация велась нагреванием с безводной щавелевой кислотой до 130°. Получившийся жидкий продукт был перегнан в высоком вакууме. По данным анализа, у него $S=C+H=83,54\%$ при отсутствии, однако, в полученной смеси соединений, содержащих группу OH.

11-13 дидецил-триэкозандиол-11-13. Синтезировался также по Гриньяру из децил-бромиды и эфира малоновой кислоты в среде дибутилового эфира. Гликоль представлял собой кристаллы с т. пл. 35,5—36,0°.

Элементарный анализ

Навеска вещества 9,8 мг; 27,02 мг CO_2 ; 11,34 мг H_2O .
Навеска вещества 8,08 мг; 23,91 мг CO_2 ; 9,90 мг H_2O .
Найдено %: C 80,65; 80,71; H 13,83; 13,72.
 $C_{43}H_{88}O_2$. Вычислено %: C 81,04; H 13,93.

Определение молекулярного веса

0,1948 г вещ.: 15,54 г бензола, $\Delta t = 0,110^\circ$.
0,1722 г вещ.: 15,25 г бензола, $\Delta t = 0,096$.
Найдено $M = 587,3; 604,0$.
 $C_{43}H_{88}O_2$. Вычислено $M = 536,0$.

Определение числа гидроксильных групп

0,0906 г вещ.: 7,8 мл CH_4 (773 мм, 13°).
Найдено %: OH 6,30.
 $C_{43}H_{88}O_2$. Вычислено %: OH 5,39.

Тетрааллил-этандиол. Был получен из диэтилового эфира щавелевой кислоты и бромистого аллила. На константах этого гликоля мы не останавливаемся ввиду того, что он уже был получен и описан А. М. Куришко (5). Отметим лишь, что попытки дегидратации этого гликоля с безводной $CuSO_4$ при 150° в растворе декалина неизменно приводили к образованию смолы, повидимому, вследствие легкой полимеризуемости соответственного гексаена.

Тетрааллил-гександиол. Был получен с выходом в 33% из Mg хлораллила и дибутилового эфира адипиновой кислоты. Гликоль имел т. кип. 191—192° при 5 мм и т. пл. 39°. Иодное число по Гюблю найдено 357,3, $C_{18}H_{30}O_2$ вычислено 365,0.

Элементарный анализ

10,18 мг вещ.: 9,86 мг H_2O ; 29,15 мг CO_2 .
7,97 мг вещ.: 7,86 мг H_2O ; 22,84 мг CO_2 .
Найдено %: C 78,10; 78,25; H 10,84; 10,80.
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: C 77,55; H 10,85.
Найдено $M = 280,6$.
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено $M = 278,24$.

Определение гидроксильных групп

0,0957 г вещ.: 16,6 мл CH_4 (20°, 751,1 мм).
Найдено %: OH 12,21.
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: OH 12,23.

При дегидратации, проводившейся нагреванием с безводной $CuSO_4$ в среде азота в растворе мезитилена, был получен жидкий углеводород с т. кип. 166—168° при 25 мм, $n_D^{20} = 1,5070$, $d_4^{20} = 0,8852$, $MR = 81,56$; $C_{18}H_{26}$ вычислено 82,50.

Найдено $M = 241,0$.
 $C_{18}H_{26}$. Вычислено $M = 242,21$.
Иодное число найдено 649,5.
 $C_{18}H_{26}$. Вычислено 629.

Элементарный анализ свежеперегнанного продукта

0,398 вещ.: 12,666 мг CO_2 ; 3,854 г H_2O .

Найдено %: С 87,06; Н 10,87.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}$. Вычислено %: С 89,18; Н 10,82.

Через 2 дня %: С 84,06; Н 10,23.

Через 3 дня %: С 83,24; Н 10,15.

Через 5 дней %: С 82,53; Н 10,06, продукт при этом превратился в твердый полимер с т. пл. 137—140°.

В целях определения строения полученного гексаена было проведено его окисление 1% раствором KMnO_4 . В летучих с водяным паром кислых продуктах через серебряную соль была идентифицирована уксусная кислота (муравьиной кислоты не найдено). Среди нелетучих с паром кислых продуктов была выделена фракция с т. пл. 188—189° (не дававшая депрессии с щавелевой кислотой), из которой была приготовлена серебряная соль с содержанием Ag 71,41% (вычислено для $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 71,03%). Кроме того, была выделена и фракция с т. пл. 148—150°, представлявшая собой, по видимому, смесь щавелевой кислоты с янтарной (с адипиновой кислотой она давала большую депрессию).

Таким образом, полученный гексаен в основном является 1, 1, 6, 6-тетрапропенил-гексадиеном-1-5, быть может, с примесью изомерных ему гексаенов.

Выводы: 1. Впервые просинтезированы по реакции Гриньяра три ранее не получавшихся гликоля — два из них ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ и один ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}(\text{OH})_2$.

2. Из последнего гликоля его дегидратацией получен также еще не синтезировавшийся гексаен состава $\text{C}_{18}\text{H}_{26}$ (1, 1, 6, 6-тетрапропенил-гексадиен-1-5), окислявшийся и полимеризовавшийся на воздухе с образованием бесцветного твердого полимера.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
1 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Петров и П. С. Санин, ЖОХ, 9, 2129 (1939). ² V. Vason and V. Farmer, J. Am. Chem. Soc., 1065 (1937). ³ Я. М. Слободин, ЖОХ, 8, 241 (1938). ⁴ А. Д. Петров, ЖОХ, 9, 2138 (1939). ⁵ А. М. Куришко, Зап. Инст. химии Украинской АН, 4, 484 (1938).