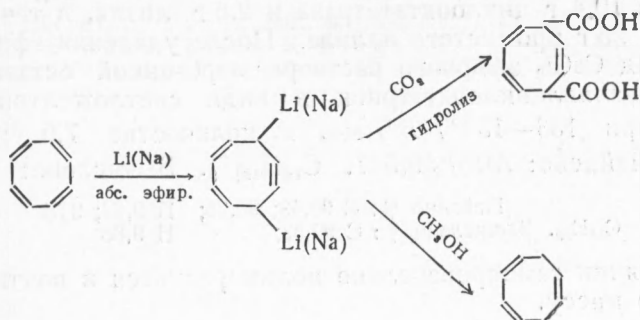


В. Д. АЗАТЯН

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛООКТАТРИЕНА

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 13 V 1954)

Циклические полиолефины с восемью углеродными атомами в кольце представляют большой интерес. Однако их систематическое изучение начато недавно. Среди циклополиолефинов наибольший интерес привлек к себе циклооктатетраен-1,3,5,7, впервые полученный еще в 1911—1913 гг. ⁽¹⁾ из природного псевдопеллетьерина долгим и трудным путем. Лишь после того как в 1940 г. была установлена ⁽²⁾ возможность получить этот интереснейший углеводород с очень хорошими выходами из ацетилена, начались систематические исследования циклооктатетраена и его производных, причем в центре внимания исследователей все же стоит сам циклооктатетраен. В числе многих продуктов из него были получены и динатриевое и дилитиевое производные, химические реакции которых почти совершенно не изучены. В литературе описаны лишь две реакции с ними: действие газообразной или твердой двуокиси углерода, приводящее после гидролиза образовавшейся при этом соли к получению циклооктатриендикарбоновой кислоты, и действие метилового спирта, приводящее к замене атомов металла на водород, с образованием циклооктатриена-1,3,6 ⁽²⁾;



Никаких доказательств строения ни для дикарбоновой кислоты, ни для циклооктатриена при этом не приведено. Позже было доказано ⁽³⁾, что продуктом разложения дилитиевого соединения циклооктатриена метиловым спиртом является не циклооктатриен-1,3,6, а смесь, содержащая наряду с другими углеводородами примерно по 20—30% циклооктатриенов-1,3,6 и -1,3,5  и .

Эти же триены, при менее сложном составе образующейся смеси углеводородов, были получены из динатрийциклооктатриена в жидком аммиаке разложением его раствором хлористого аммония в жидком аммиаке.

Между тем, дилитий- и динатрийциклооктатриен должны быть весьма реакционноспособными соединениями, могущими послужить исходным материалом для получения разнообразных новых производ-

ных циклооктатетраена. Выяснению этого вопроса и посвящено настоящее исследование.

Из испытанных нами для синтеза циклооктатетраена* растворителей (бензол, ацетон, четыреххлористый углерод, симм.-дихлорэтан, диоксан), при применении безводного цианистого никеля в качестве катализатора, лучшим оказался диоксан, а сравнительные опыты в диоксане показали, что ацетилацетонат никеля является лучшим катализатором, чем цианистый никель. Максимальный выход циклооктатетраена, достигнутый нами, составляет около 50%.

В настоящей статье описывается получение диалкилзамещенных, двувторичного спирта и diketона циклооктатриенового ряда из динатрий- и дилитийциклооктатриена, а также ангидрида циклооктатриендикарбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Динатриевое и дилитиевое производные циклооктатетраена готовились в абсолютном эфире в атмосфере азота при размешивании в течение 12—20 час. и вводились в реакцию после их сливания от излишка металла в другой колбе в атмосфере азота.

Дибутилциклооктатриен. К полученному из 25 г циклооктатетраена и 4,5 г лития дилитийциклооктатриену в течение 40 мин. прилито 65 г бромистого бутила. После прибавления воды эфирный слой просушен над CaCl_2 , отгонкой удалены эфир и непрореагировавший бромистый бутил; из остатка перегонкой в вакууме выделен дибутилциклооктатриен в виде бесцветной жидкости, кипящей при 143—148°/15 мм, в количестве 12,3 г; n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 0,87271. Найдено: MR_D 71,68. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}$. Вычислено: MR_D 73,04.

Найдено %: С 87,49; 87,62; Н 12,22; 11,94
 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}$. Вычислено %: С 88,0; Н 11,99

Диаллилциклооктатриен. К дилитийциклооктатриену, полученному из 10,4 г циклооктатетраена и 2,5 г лития, в течение 25 мин. прибавлено 25 г бромистого аллила. После удаления эфира из просушенного над CaCl_2 эфирного раствора перегонкой остатка в вакууме выделен диаллилциклооктатриен в виде светложелтой жидкости, кипящей при 133—134°/25,5 мм, в количестве 7,0 г; n_D^{20} 1,5167; d_4^{20} 0,946. Найдено: MR_D 59,547. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$. Вычислено: MR_D 62,867.

Найдено %: С 90,43; 90,26; Н 9,62; 9,51
 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С 90,32; Н 9,68

При стоянии самопроизвольно полимеризуется в почти бесцветную прозрачную массу.

Ди-(α -оксиэтил)-циклооктатриен. К приготовленному из 21,8 г циклооктатетраена и 3,5 г лития дилитийциклооктатриену в течение 20 мин. прилито 19 г уксусного альдегида. Гидролиз произведен водой, подкисленной уксусной кислотой. После удаления эфира из просушенного над MgSO_4 эфирного слоя перегонкой остатка в вакууме выделен двувторичный спирт в виде желтой, очень густой жидкости с т. кип. 190—191,5°/24 мм, в количестве 8,6 г.

Найдено %: С 74,34; 74,56; Н 9,23; 8,47
 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С 72,13; Н 9,33

Дибензоилциклооктатриен. К дилитийциклооктатриену, приготовленному из 35 г циклооктатетраена и 5,5 г лития, прилито 94,0 г

* В синтезе циклооктатетраена принимали участие Р. С. Гюли-Кевхян, Н. Г. Мушегян, Г. Т. Есаян и Н. М. Манасерян.

хлористого бензоила; затем прибавлена вода, отделен эфирный слой. Оставшаяся после отгонки эфира кристаллическая масса отфильтрована, растворена в изобутиловом спирте; раствор нагрет с активированным углем и отфильтрован. Уголь трижды промыт горячим изобутиловым спиртом. Из фильтратов выделены бесцветные кристаллы в количестве 26,8 г, строение которых изучается.

Бесцветные кристаллы — т. пл. 123—124°, т. кип. 218°/25 мм (без разложения).

Найдено %: С 83,97; 83,93; Н 6,08; 5,83
C₂₂H₁₈O₂. Вычислено %: С 84,08; Н 5,73

Ангидрид циклооктатриендикарбоновой кислоты. Смесь 5 г циклооктатриендикарбоновой кислоты (²) и 1 г Ва(ОН)₂ нагрета в колбе Клайзена на бане из сплава Вуда в вакууме (20 мм). Температура бани осторожно повышалась до 360°. После возгонки небольшого количества кислоты перегналась и начала кристаллизоваться в отводе бело-серого цвета жидкость со специфическим запахом. Вес возгона 0,5 г, вес кристаллов 1,7 г.

Кристаллы хорошо растворяются в холодном спирте, ацетоне, паральдегиде, ацетоуксусном эфире и ледяной уксусной кислоте, не растворяются в легком бензине, хлороформе, бензоле, этилбутиловом эфире.

Растворяются в теплом разбавленном растворе NaOH, а при подкислении щелочного раствора разбавленной соляной кислотой снова выделяется исходная кислота.

Найдено %: С 68,45; 68,49; Н 4,84; 5,20
C₁₀H₈O₃. Вычислено %: С 68,17; Н 4,58.

Химический институт
Академии наук Арм. ССР

Поступило
13 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Willstätter, E. Waser, Ber., 44, 3442 (1911); 45, 517 (1913).
- ² W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Ann., 560, 1 (1948).
- ³ A. C. Cope, F. A. Hochstein, J. Am. Chem. Soc., 72, 2515 (1950).