

С. А. Вартанян и Г. А. Чухаджян

Химия винилацетилена

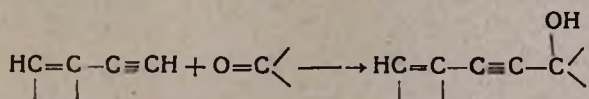
Сообщение XIX. Конденсация винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого натра

Реакция конденсации ацетилена и его монозамещенных производных с кетонами исследовалась многими авторами и в настоящее время широко применяется для синтеза разнообразных третичных ацетиленовых спиртов [1].

Конденсирующим агентом служили амид натрия, металлический натрий и алкоголяты калия. Особенно интересным оказалось применение Фаворским порошкообразного едкого кали [2].

Назаровым было показано, что наряду с ацетиленом и его монозамещенными производными винилацетилен также вступает в реакцию Фаворского с различными кетонами [3].

Недавно в нашей лаборатории было показано, что винилацетиленовые углеводороды гладко конденсируются с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей [4]. При этом с хорошими выходами получают соответствующие вторичные и третичные винилацетиленовые спирты:



Учитывая результаты этих исследований, мы сочли интересным осуществить конденсацию винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии едкого натра.

Надо отметить, что попытки Назарова [3], а также Короткова [5] и других авторов заменить едкое кали в реакции Фаворского едким натром остались безуспешными.

Однако замена дефицитного и дорогостоящего едкого кали едким натром могла бы иметь не только теоретическое, но и практическое значение.

Оказалось, что указанная конденсация протекает удовлетворительно как в присутствии порошкообразного едкого натра*, так и при смешивании едкого натра с едким кали в разных соотношениях в отсутствии растворителей. Этим путем были сконденсированы с винил-

* Едкий натр, применяемый во всех опытах, измельчался в шаровой мельнице. Для опытов с одинаковым успехом применялся как продажный технический едкий натр, так и марки „чистый“ ГОСТ № 4328—48.

№ п/п	Карбинолы	Исходные вещ. в г	
		винилацет. соед.	кетон
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ } \text{OH} \\ \diagdown \diagup \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	75, винил- ацетилен	ацетон, 58
2	.	80	.
3	.	65	.
4	.	85	.
5	.	70	.
6	.	65	.
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ } \text{OH} \\ \diagdown \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	15	метилэтил- кетон, 12
8	$\begin{array}{c} \text{HO} \diagup \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	45	циклогек- санон, 49
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ } \text{OH} \\ \diagdown \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \text{ } \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	30	метилбутил- кетон, 40
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ } \text{OH} \\ \diagdown \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_9 \end{array}$	Δ'-этинил циклогек- сен, 5	метилэтил- кетон, 5
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ } \text{OH} \\ \diagdown \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_4\text{H}_7 \end{array}$	Δ'-этинил циклопен- тен, 6,3	6

Щелочь в 2		Выход карбинола в %	Прод. реак- ции в ч.	Прод. вне- сения ке- тона в ч.	Темп. реак- ции в С°	Температура кипения	n _D ²⁰	Ссылка на лит.
NaOH	KOH							
40	—	45,5	8	3	—15	62—63° (15 .м.м)	1,4780	3
80	—	64,5	5	35,4	—10,—12	.	.	—
80	—	63	6	3	+2	.	.	—
120	—	67,3	7	3	—10,—15	.	.	—
42	14	71	8	3,5	+2	.	.	—
30	28	83	5	2,5	—10,—13	.	1,4780	—
10	—	84,4	15	2,5	—5	69—70° (12 .м.м)	1,4800	3
30	—	81	15	4	—10,—5	81—83° (1 .м.м)	1,5160	3
60	—	60	15	3,5	—5	58—59° (1 .м.м)	1,4730	4
5,5	—	48	25	2	—5	120—121 (9 .м.м)	1,500	4
7,9	—	56,3	25	2,5	—5	78,5—79° (1 .м.м)	1,5090	4

ацетиленом, Δ' -этинилциклогексеном и Δ' -этинилциклопентеном следующие кетоны: ацетон, метилэтилкетон, метилбутилкетон и циклогексанон.

Условия реакции, соотношения исходных компонентов и выходы карбинолов приведены в таблице.

Экспериментальная часть

В реакционной колбе с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещается соответствующее количество щелочи, затем при -10 , -15° по газоотводной трубке пропускается медленный ток винилацетилена (в случае Δ' -этинилциклогексена и Δ' -этинилциклопентена углеводород вносится из капельной воронки) до образования кашеобразной массы. Не прекращая тока винилацетилена, при соответствующей температуре по каплям вносят кетон, после чего температуру реакции при перемешивании медленно повышают так, чтобы к концу реакции было $+10$, $+15^\circ$.

Гидролиз производится по возможности меньшим количеством воды. Выделившийся масляный слой нейтрализуется углекислым газом, высушивается серноокислым магнием и перегоняется.

В ы в о ы

Осуществлен синтез винилэтинилкарбинолов с замещенными и незамещенными винильными группами путем конденсации соответствующих винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого натра или смеси едкого натра с едким кали без растворителей.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 X 1959

Ս. Հ. Վարդանյան, և Գ. Ս. Չուխաջյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XIX. Վինիլացետիլենային ածխաջրածինների կոդենսումը
կետոնների հետ՝ փոշիացրած նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ աշխատանքում ցույց էր տրված, որ վինիլացետիլենային ածխաջրածինները լուծիչի բացակայությամբ և փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ հեշտությամբ կոդենսվում են ալքենիդների և կետոնների հետ [4], ընդ որում լավ ելքերով ստացվում են համապատասխան երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտներ:

Հաշվի առնելով այդ հետազոտությունների արդյունքները մենք նպատակահարմար գտանք վինիլացետիլենային ածխաջրածինների կոնդենսումը կետոնների հետ կատարել նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

Անհրաժեշտ է նշել, որ կալիումի հիդրօքսիդի փոխարեն նատրիումի հիդրօքսիդի գործադրելու նպարտվի և Կորոտկովի փորձերն արդյունք չտվեցին:

Մեր փորձերից պարզվեց, որ նշված կոնդենսումը բավարար ընթանում է ինչպես նատրիումի հիդրօքսիդի, այնպես էլ նատրիումի հիդրօքսիդի և կալիումի հիդրօքսիդի խառնուրդի ներկայությամբ, լուծիչի բացակայությամբ:

Այդ մեթոդով վինիլացետիլենը, Δ'-էթինիլցիկլոհեքսենը, Δ'-էթինիլցիկլոպենտենը կոնդենսված են ացետոնի, մեթիլէթիլկետոնի, մեթիլբուտիլկետոնի և ցիկլոհեքսանոնի հետ:

Սինթեզված նյութերի հաստատունները և ռեակցիայի պայմանները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Успехи химии 14, 1 (1945).
2. А. Е. Фаворский, Н. Скосявский, ЖРФХО 37, 645 (1906).
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 638.
4. С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959).
5. А. Н. Коротков, Г. Л. Парфенова, Исследования в области СК. ВНИИСК, Ленинград, (3), 69 (1951).