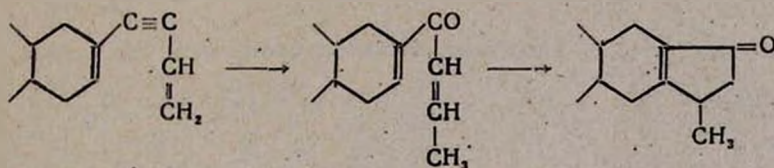


С. А. Вартанян, С. К. Пиренян и Р. В. Токмаджян

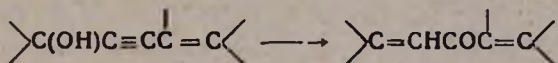
Химия винилацетилена

ЛIII. Дегидратация третичных винилэтинилкарбинолов в присутствии катионатов

Известно, что третичные винилацетиленовые спирты легко отщепляют воду при нагревании с дегидратирующими агентами: серной, фосфорной, муравьиной кислотами, *п*-толуолсульфокислотой и уксусным ангидридом [1]. Практически наиболее удобным методом дегидратации винилэтинилкарбинолов является нагревание их с 50—60%-ной серной кислотой [2]. Однако при этом не всегда удается выделить ожидаемый диенин, так как в условиях реакции часто происходят другие побочные процессы. Иногда во время дегидратации диенины подвергаются прямой гидратации или циклогидратации с образованием соответствующих кетонов [3]:



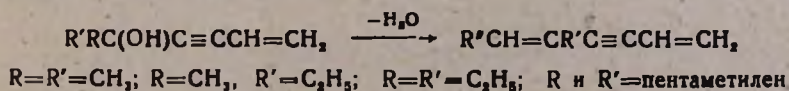
Часто происходит также перегруппировка Мейера—Шустера и образуются ожидаемые дивинилкетоны [4]:



Исследования последних лет показали, что катиониты каталитически влияют на реакции дегидратации, синтеза ацеталей, алкоголиза эфиров и ацеталей, омыления и ацидолиза эфиров [5].

Интересно было выяснить возможность использования ионитов для дегидратации третичных винилацетиленовых спиртов, так как благодаря их физическим и химическим свойствам применение ионитов в той или иной реакции часто дает хорошие результаты.

Нами установлено, что третичные винилацетиленовые спирты при нагревании с катионитами при 65—70° в течение 5—6 часов подвергаются дегидратации с образованием соответствующих диенинов; при проведении реакции в растворе бензола диенины получают с хорошими выходами (85%). Константы всех полученных диенинов хорошо совпадают с литературными данными:



Показано, что, если диенин параллельно образованию отгоняется из реакционной смеси, выходы значительно повышаются. Смесь сухого катионита в H^+ -форме и карбинола нагревается до $65-70^\circ$; в небольшом вакууме (порядка 100 мм), в зависимости от температуры кипения образовавшегося диенина, диенин отгоняется и собирается в приемнике, охлаждаемом льдом. Выход диенина достигает $75-85\%$.

Предлагаемый способ по сравнению с известными методами дегидратации имеет большие преимущества. Продолжительность опыта очень сокращается (60 г продукта дегитратируются через 30—35 минут) и не происходит осмоления и образования побочных продуктов.

Особенностью ионитов является легкость отделения продуктов реакции; если отгонка диенина не производится, то катионит может быть удален простым фильтрованием или декантацией без дополнительной химической обработки реакционной смеси. Этим устраняются трудности, обычные при извлечении продуктов растворением или другими методами. Кроме того, один и тот же катализатор можно использовать многократно как в лаборатории, так и в промышленности. Дегидратация с помощью ионитов сводит к минимуму коррозию и загрязнение продуктов реакции, что имеет место при работе с минеральными кислотами.

Экспериментальная часть

Дегидратация диметилвинилэтилкарбинола. а) *В растворе бензола.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещено 20 г сухого катионита*, 30 г карбинола и 50 мл бензола. При температуре кипения реакционной массы ($70-75^\circ$) смесь перемешивалась в течение 6 часов, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась. Получено: 21 г ($83,6\%$) винилизопропенилацетилена с т. кип. $45-46^\circ$ при 85 мм; n_D^{20} 1,4975 [2], 1 г исходного карбинола с т. кип. $53-54^\circ$ при 10 мм; n_D^{20} 1,4760 [6] и 2 г высококипящего продукта с т. кип. $73-75^\circ$ при 2 мм; n_D^{20} 1,5110, который ближе не изучался.

б) *С одновременной отгонкой продукта.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, коленообразным холодильником, термометром и капилляром, помещено 40 г сухого катионита и 60 г карбинола. Содержимое колбы нагревалось до 70° в вакууме (90—100 мм); сразу же начиналась отгонка смеси воды и диенина, а через 30 минут реакция заканчивалась. Потом в один прием вливалось через капельную воронку еще 30 г карбинола и отгонка продуктов заканчивалась через 45 минут.

Содержимое приемника помещалось в делительную воронку, диенин отделялся от воды, сушился сульфатом магния и перегонялся.

* Во всех опытах применялся эспатит КУ-1 H^+ .

Получено: 58,5 г (78,8%) винилизопропенилацетилена, т. кип. 45—46° при 85 мм; n_D^{20} 1,4975 [2] и 3 г карбинола. Остаток в колбе экстрагировался эфиром, сушился сульфатом магния и перегонялся. Получено 12 г исходного карбинола, т. кип. 53—54° при 10 мм; n_D^{20} 1,4760 [6].

Дегидратация метилэтилвинилэтинилкарбинола. Аналогично предыдущему в присутствии 30 г катионита при 80—85° и в вакууме (75—80 мм) в течение 80 минут дегидратировалось 68 г метилэтилвинилэтинилкарбинола (вначале 40 г, а через 30 минут—еще 28 г). Получено: 45 г (77,6%) 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина, т. кип. 40° при 20 мм; n_D^{20} 1,5010 [2] и 3 г исходного карбинола. Из остатка в колбе получено 8 г исходного карбинола, т. кип. 63—64° при 10 мм; n_D^{20} 1,4790 [6].

Дегидратация диэтилвинилэтинилкарбинола. Аналогично первому опыту в присутствии 30 г катионита при 85—90° и в вакууме (60—70 мм) в течение 80 минут дегидратировалось 50 г диэтилвинилэтинилкарбинола (вначале 30 г, а через 30 минут—еще 20 г). Получено: 32 г (73,5%) 5-этил-1,5-гептадиен-3-ина, т. кип. 52—54° при 20 мм; n_D^{20} 1,5015 [7] и 2,5 г исходного карбинола. Из остатка в колбе получено 9 г исходного карбинола, т. кип. 78—79° при 10 мм; n_D^{20} 1,4775 [7].

Дегидратация винилэтинилциклогексанола. Аналогично первому опыту в присутствии 30 г катионита при 100—110° и в вакууме (25—30 мм) в течение часа дегидратировалось 37 г карбинола. Получено: 24 г (74%) винил-Δ'-циклогексенилацетилена, т. кип. 73—74° при 6 мм; n_D^{20} 1,5425 [8] и 2 г исходного карбинола, а из остатка в колбе—3,5 г вещества, т. кип. 81—82° при 2 мм; n_D^{20} 1,5185 [8].

Дегидратация 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидропиранола-4. Смесь 15 г карбинола, 10 г сухого катионита и 50 мл бензола перемешивалась в течение 10 часов при 70—75°, затем экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась в вакууме. Получено 11 г (62%) соответствующего диенина с т. кип. 74—75° при 4 мм; n_D^{20} 1,5270 [9].

В ы в о д

Разработан новый метод дегидратации третичных винилацетиленовых спиртов в присутствии катионита эспатит КУ-1 Н⁺.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 XI 1963

Ս. Հ. Վարդապետյան, Ս. Կ. Փիլեբեկյան և Ռ. Վ. Թոփմաչյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LIII. Նրբորդային վիճիլէթիճիկարբիճոյնների դեհիդրատացումը կատիոնիսների ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ վինիլէթինիլալին կարբինոլներից հեշտութիւմը ջուր է պակվում, երբ նրանք տաքացվում են ծծմբական, ֆոսֆորական, մրջնալին թթուների, ալ-տոլուոլսուլֆոթթվի և քացախաթթվական անհիդրիդի հետ:

Վերջին տարիների հետազոտութիւնները ցույց են տվել, որ կատիոնիսները կատալիզում են դեհիդրատացման ռեակցիաները, ացետալների սինթեզը, էսթերների և ացետալների ալկոհոլիզը, էսթերների ացիդոլիզը և ալլն:

Հետաքրքիր էր պարզաբանել կատիոնիսների օգտագործման հնարավորութիւնները երրորդալին վինիլացետիլենալին սպիրտների դեհիդրատացման ռեակցիայում:

Ներկա աշխատանքում մեր կողմից հաստատված է, որ երբ վինիլացետիլենալին սպիրտները 5—6 Ժամ սաքացվում են ջրածնալին ձևի բերված կատիոնիսի հետ 65—70°, նրանք հնթարկվում են դեհիդրատացման, առաջացնելով համապատասխան դիենիններ: Ավելի լավ արդունքներ ստացվում են, երբ ռեակցիան կատարվում է բենզոլի միջավայրում, ալդ դեպքում դիենիի ելքը հասնում է 85%-ի:

Շուրջ է տրված, որ ռեակցիայի պրոդուկտի ելքը նույնպես բարձրանում է, երբ ստացվող դիենինը, գոյացմանը զուգընթաց թորվում է ռեակցիոն խառնուրդից: Չոր ջրածնալին ձևի բերված կատիոնիսի և կարբինոլի խառնուրդը տաքացվում է 65—70° վակուումում, որի խորութիւնը կախված է առաջացած դիենինների եռման ջերմաստիճանից, առաջացած դիենինը թորվելով հավաքվում է ընդունարանում: Այս դեպքում ևս ելքը հասնում է 85%-ի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. химии 20, 71 (1951).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 695.
3. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ 20, 1304 (1950); Изв. АН СССР, ОХН 1947, 353; И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, ЖОХ 20, 2009 (1950).
4. K. Meyer, K. Schuster, Ber. 55, 819 (1922).
5. Ионный обмен (сборник). ИЛ, Москва, 1951, 274.
6. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
7. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, ЖОХ 18, 665 (1948).
8. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 633.
9. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948).