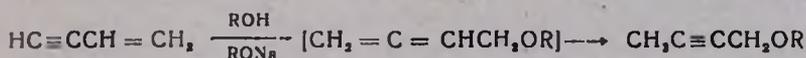


Г. М. Мкрян, Ш. Л. Миджоян и С. М. Гаспарян

## Исследования в области соединений ацетиленового ряда\*

### IV. О реакции присоединения спиртов к винилацетилену действием алкоголятов

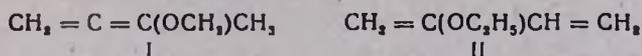
Показано, что в присутствии алкоголята натрия при 105° в закрытой стальной бомбе к винилацетилену присоединяются различные спирты и получаются простые бутин-2-илалкилэфиры, образование которых объясняется 1,4-присоединением и дальнейшей аллен-ацетиленовой изомеризацией первичного продукта присоединения [2]:



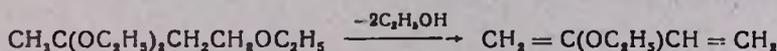
Процесс сопровождается сильной полимеризацией винилацетилена в результате длительного нагревания под давлением и образованием других побочных продуктов. Удовлетворительные результаты получены только в случае низших первичных спиртов.

В дальнейшем в литературе появились противоречивые сообщения относительно этой реакции.

Роттенберг и Фаворская [3] осуществили присоединение метилового и этилового спиртов к винилацетилену действием едкого кали при 140—150° в автоклаве, причем, по утверждению авторов, в первом случае получается алленовый эфир (I), а во втором—диеновый эфир (II):



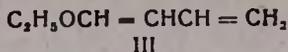
Дикстра [4] получил иным путем 2-этоксипутадиен-1,3: термическим разложением 1,3,3-триэтоксипутана:



свойства которого совершенно отличаются от свойств продуктов, полученных вышеуказанными авторами.

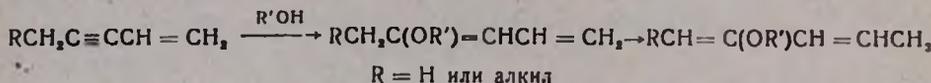
Опыты Роттенберга и Фаворской были повторены Вихтерле и Прохазка [5], которые получили ту же фракцию, кипящую при 113—117°, и высококипящие продукты. Из этой фракции был выделен низкокипящий продукт с т. кип. 109—112°/760 мм, который, по данным авторов, является 1-этоксипутадиеном-1,3 (III):

\* Предыдущие сообщения этой серии см. [1].



Авторы полагают, что при присоединении этилового спирта к винилацетилену наряду с высококипящими веществами, в качестве основного продукта реакции, образуется бутин-2-илэтилэфир с некоторым количеством с 1-этоксипутадиена-1,3.

Интересно, что присоединение спиртов к винилалкилацетиленам в присутствии порошкообразного едкого кали или алкоголята натрия в запаянных трубках при 150—155° происходит по схеме [6]:



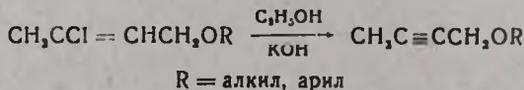
Как показали ИК-спектры полученных веществ, эти эфиры содержали только сопряженную систему двойных связей и не содержали алленовой или ацетиленовой группировок.

Такой порядок присоединения объясняется влиянием алкильной группы, которая вызывает перераспределение электронной плотности в сопряженной системе.

Присоединение спиртов к винилацетилену нами осуществлено при нормальном давлении каталитическим действием алкоголята натрия или калия следующим образом: в реакционную колонку через спирт, содержащий некоторое количество соответствующего алкоголята, при 105—110° пропускался сухой винилацетилен с расчетом на почти полное поглощение. При работе со спиртами, кипящими ниже 100°, для поддержания требуемой температуры реакции бралась смесь соответствующего спирта с высококипящим инертным растворителем (диизоамиловый эфир).

Во всех случаях в качестве основного продукта реакции выделен соответствующий бутин-2-илалкилэфир (выход бутинилбутил- и высших алкилэфиров достигает 85—87%).

ИК-спектры полученных эфиров (независимо от характера щелочного агента, используемого в качестве катализатора) показали наличие тройной связи и отсутствие как алленовой, так и диеновой группировок. Физические константы близки к константам бутин-2-илалкилэфиров, полученных отщеплением хлористого водорода от 3-хлорбутен-2-илалкилэфиров по прописи [1]:

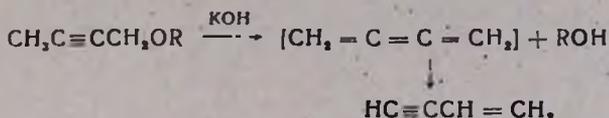


Таким образом, наши данные подтверждают образование бутин-2-илалкилэфиров при присоединении спиртов к винилацетилену под действием алкоголятов.

По-видимому, побочное образование диенового эфира (1-этоксипутадиена-1,3) является результатом сравнительно жестких условий, примененных Роттенбергом [3] и Вихтерле [5] при данной реакции.

Проведение процесса при нормальном давлении практически исключает полимеризацию (осмоление) винилацетилена и образование высококипящих продуктов.

Оптимальная температура реакции 105—110°. Ниже этой температуры реакция присоединения замедляется. Выше 110° (при 110—115°) усиливается, по-видимому, обратный процесс, т. е. расщепление образовавшегося бутинилалкилэфира на винилацетилен и соответствующий спирт [7]:



Вышесказанное подтверждено специальным опытом; при нагревании бугинилалкилэфиров в соответствующем спирте в присутствии алкоголята калия уже при 115° начинается выделение винилацетилена, которое с повышением температуры усиливается (при 125—130° реакция протекает интенсивно).

Присоединение спиртов к винилацетилену при нормальном давлении целесообразно проводить со спиртами, кипящими выше 100—105°. Использование низкокипящих спиртов осложняется трудностью создания необходимой концентрации катализатора (алкоголята) и соответствующего спирта при 105—110° в диизоамиловом эфире.

На примере получения пропил-, бутил- и изоамилбутинилэфиров показано также, что при применении алкоголята калия вместо алкоголята натрия процесс присоединения спиртов идет почти в два раза быстрее.

Выходы алкилбутинилэфиров колеблются в пределах 63—87%. При работе с низшими спиртами имеют место некоторые потери исходного спирта как при проведении реакции (уносится винилацетиленом), так и при обработке реакционной смеси (растворяется в воде).

### Экспериментальная часть\*

*Присоединение спиртов к винилацетилену действием алкоголятов натрия.* а) Присоединение спиртов, кипящих выше 100°. В колонку (высота 50 см, диаметр 4 см) с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещался раствор изоамилата натрия, полученный из 352 г (4 моля) сухого изоамилового спирта и 18,4 г (0,8 г-ат.) натрия. Содержимое реактора, температура которого поддерживалась постоянной с помощью терморегулятора, нагревалось масляной рубашкой (циркулирующее вазелиновое масло).

Через раствор (снизу колонки) в течение 20 часов при 105—110° пропускался сухой винилацетилен с расчетом почти полного поглощения.

\* Условия и результаты опытов приведены в таблице 1, физико-химические константы полученных эфиров—в таблице 2.

Таблица 1

Синтез эфиров  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OR}$ 

R	Катализатор	Общее количество взятого спирта		Кол-во алкоголя		Продолж. реакции в часах	Кол-во израсход. спирта в г	Кол-во полученного эфира			Выход в % (рассчитан на израсход. спирт)	Кол-во эфира в моль/ч, рассчитанное на 1 моль катализатора
		в г	в молях	в г	в молях			в г	в г/ч	в моль/ч		
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{ONa}$	64	2	21,6	0,4	10	4,1	6,8	0,68	0,008	63,5	0,02
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	92	2	27,2	0,4	10	5,1	8,5	0,85	0,008	78,7	0,02
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$	240	4	65,6	0,8	10	17,51	26,9	2,69	0,024	82,3	0,03
$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OK}$	240	4	78,4	0,8	10	34,8	54,1	5,41	0,00483	83,1	0,0603
$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$	296	4	76,8	0,8	20	45	65,32	3,27	0,026	84,8	0,032
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$	291	~4	89,6	0,8	6	23,5	34,8	5,8	0,046	87,0	0,0575
н-ю- $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$	352	4	88	0,8	20	70	93,7	4,7	0,034	84,1	0,043
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$	343	~4	100,8	0,8	20	160,4	222,2	11,11	0,07	87,1	0,0875
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$	350	4	100,8	0,8	6	50,2	66,13	11,02	0,079	82,8	0,098
$\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OK}$	406	4	112	0,8	6	54,3	69,03	11,5	0,074	84,1	0,09
$\text{C}_7\text{H}_{15}$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OK}$	454,8	4	131,2	0,8	6	71,9	83,26	13,9	0,08	86,9	0,1

После охлаждения в реактор прибавлялось 50 мл воды и смесь нейтрализовалась пропусканием углекислого газа. Выпавший карбонат отфильтровывался. Масляный слой отделялся, сушился над сернокислым натрием и фракционировался на лабораторной колонке. Получено обратно 282 г изоамилового спирта (т. кип. 126—128°/680 мм) и 93,7 г (83,9% считая на прореагировавший спирт) бутин-2-илизоамилового эфира, т. кип. 170—172°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,4343;  $d_4^{20}$  0,8325.  $MR_D$  найдено 43,72; вычислено 43,40. Побочные продукты, и продукты осмоления винилацетилена практически отсутствуют.

Таблица 2

Физические константы эфиров  $CH_2=C=CH_2OR$ 

R	Молекулярная формула	Т. кип. в °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		Анализ в %			
					найдено	вычислено	найдено		вычислено	
							С	Н	С	Н
$CH_3$	$C_5H_{10}O$	95—96/680	1,4223	0,8549	24,95	24,93	—	—	—	—
$C_2H_5$	$C_6H_{12}O$	115—116/680	1,4247	0,8454	29,56	29,55	—	—	—	—
$C_3H_7$	$C_7H_{14}O$	136—137/680	1,4230	0,8409	33,83	34,17	—	—	—	—
$C_4H_9$	$C_8H_{16}O$	156,5—157/680	1,4330	0,8380	38,94	38,79	—	—	—	—
$C_5H_{11}^*$	$C_9H_{18}O$	175—176/680	1,4385	0,8360	43,85	43,40	77,0	11,21	77,14	11,43
изо- $C_5H_{11}$	$C_9H_{18}O$	169,5—170,5/680	1,4350	0,8323	43,7	43,40	—	—	—	—
$C_6H_{13}^*$	$C_{11}H_{20}O$	73—74/3	1,4388	0,8355	48,29	48,02	77,51	11,14	77,92	11,7
$C_7H_{15}^*$	$C_{11}H_{20}O$	90—91/3	1,4390	0,8349	52,92	52,64	78,1	11,59	78,57	11,9

\* Эти соединения получены впервые.

ИК-спектр, полученный на приборе ИКС—14, показал наличие тройной связи ( $2257\text{ см}^{-1}$ ) и С—О—С-связи ( $1120\text{ см}^{-1}$ )\*. Аналогично получен бутин-2-илбутиловый эфир.

б) Присоединение спиртов, кипящих ниже  $100^\circ$ . В ту же реакционную колонку помещалась смесь 200 мл диизоамилового эфира (свободного от изоамилового спирта) с т. кип. 168—169°/680 мм и 120 г (2 моля) абсолютного *n*-пропилового спирта; к ней далее прибавлялось постепенно 9,2 г (0,4 г-ат.) натрия. Через смесь при 106—108° в течение 10 часов пропускался сухой винилацетилен (с расчетом почти полного поглощения). После охлаждения содержимое реактора обрабатывалось аналогично предыдущему. Получено обратно 97,2 г исходного пропилового спирта (т. кип. 92—93°/680 мм) и 35,2 г бутинилпропилового эфира.

При получении бутинилэтилового эфира для обеспечения оптимальной температуры реакции ( $105\text{—}110^\circ$ ) к 200 мл диизоамилового эфира прибавлялось 9,2 г (0,4 г-ат.) натрия и 50 г абсолютного этилового спирта. В течение реакции (10 часов) из капельной воронки

\* Спектр снят в Ереванском филиале ВНИИСК Данеляном В.

прибавлялось 42 г спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не спадала ниже 105°. Получено обратно 74,8 г исходного спирта и 8,5 г бутинилэтилового эфира с т. кип. 115—116°/680 мм.

Для получения бутинилметилового эфира в реакторе бралось 200 мл диизоамилового эфира, 53 г абсолютного метилового спирта и 9,2 г (0,4 г-ат.) натрия. В ходе реакции прибавлялось еще 8,7 г спирта. Так как полученный спиртовой раствор алкоголята в основном отслаивается от растворителя, то опыт проводился при перемешивании.

В результате получено обратно 59,9 г исходного спирта и 6,8 г вещества, кипящего при 92—93°/680 мм.

*Присоединение спиртов к винилацетилену под действием алкоголята калия. Присоединение изоамилового спирта.* Из раствора 48,5 г (0,8 моля) едкого кали в 430 г изоамилового спирта отгонялось 101,4 г смеси изоамилового спирта и воды (до начала отгонки безводного изоамилового спирта).

Раствор алкоголята калия переносился в цилиндрический реактор и далее опыт проводился аналогично опыту а. Выделено 182,6 г исходного изоамилового спирта и 222,2 г бутинилизоамилового эфира, кипящего при 168—172°/680 мм. В другом опыте алкогольат калия готовился из изоамилового спирта и металлического калия; получены сходные результаты.

*Присоединение бутилового, амилового, гексилового и гептилового спиртов* проводилось аналогично опыту а, в случае же пропилового спирта—аналогично опыту б с той разницей, что применялся алкогольат не натрия, а калия.

*Определение температуры начала расщепления бутин-2-илизоамилового эфира.* а) При нагревании с порошкообразным едким кали. 8,75 г (0,062 моля) бутинилизоамилового эфира и 3,5 г (0,062 моля) порошкообразного едкого кали при перемешивании постепенно нагревались в токе азота в колбе с термометром и обратным холодильником. Образовавшийся винилацетилен, выдуваемый азотом, пропускается в раствор Илосвая. При температуре 95° началось выделение винилацетилена (появление желтого ацетиленида в растворе Илосвая), ставшее при 115—117° интенсивным.

б) При нагревании с изоамилатом калия в присутствии изоамилового спирта. В колбу помещалось 35 г изоамилового спирта и 3,5 г едкого кали, часть спирта отгонялась с водой (20 г). К полученному раствору алкоголята прибавлялось 8,75 г бутин-2-илизоамилового эфира, далее смесь нагревалась. При 115—117° началось выделение винилацетилена, ставшее при 120—125° интенсивным.

В одном из опытов к 33 г (0,25 моля) изоамилата калия в растворе 72 г изоамилового спирта при 120—125° по каплям прибавлялось 70 г (0,5 моля) бутин-2-илизоамилового эфира. В змеевике (охлаждаемом в сосуде Дьюара до -50°) собралось 20,1 г (выход 77,3%) винилацетилена.

Полученный винилацетилен кипит и полностью испаряется при 4,5—5°/680мм, с раствором Илосвая образует желтый осадок ацетиленида меди.

**В ы в о д ы**

1. Присоединение спиртов к винилацетилену при каталитическом действии алкоголята натрия или калия впервые осуществлено при нормальном давлении. При температуре 105—110° с 85—87%-ными выходами получены бутин-2-илалкилэферы, причем применение алкоголята калия вместо алкоголята натрия ускоряет реакцию почти в два раза.

2. Выше 105—110° происходит интенсивное расщепление образовавшегося бутинилалкилэфира в винилацетилен и соответствующий спирт. Реакцию присоединения спиртов к винилацетилену при нормальном давлении целесообразно проводить со спиртами, кипящими выше 100°.

3. Проведение реакции в указанных условиях исключает полимеризацию (осмоление) винилацетилена и образование высококипящих продуктов. В продуктах отсутствуют соединения с алленовой или диеновой группировками.

Ереванский филиал

Всесоюзного научно-исследовательского  
института синтетического каучука

Поступило 9 IV 1964

**Գ. Մ. Մկրտչան, Շ. Լ. Մեջոյան և Ս. Մ. Գառապարյան**

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

IV. Ալկոհոլատների ազդեցությամբ վինիլացետիլենին սպիրտների միացման  
ռեակցիայի մասին

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Ուսումնասիրված է ալկոհոլատների ազդեցությամբ վինիլացետիլենին սպիրտների միացման ռեակցիան, որը մենք իրականացրել ենք նորմալ ճնշման տակ կալիումի, ինչպես և նատրիումի ալկոհոլատների կատալիտիկ ազդեցությամբ:

Հաստատված է, որ սպիրտների միացման ռեակցիայի արդյունքը հանդիսանում են բուտին-2-իլ-ալիլալիին եթերները, ինչպես այդ ցույց են տվել Կարողերսը և աշխատակիցները՝ ռեակցիան բարձր ճնշման տակ իրականացնելիս: Ցույց է տրված, որ կալիումի և նատրիումի ալկոհոլատների ազդեցությունը միատիպ է: Կալիումի ալկոհոլատն օգտագործելիս միացման պրոցեսը ընթանում է մոտ երկու անգամ ավելի արագ, քան նատրիումի ալկոհոլատ օգտագործելիս: Միացման պրոցեսը նորմալ ճնշման տակ կատարելիս վինիլացետիլենի պոլիմերացում (սեփացում) և բարձր եռացող պրոդուկտների առաջացում գործնականորեն տեղի չի ունենում: Ռեակցիայի պրո-

դուկտներում բացակայում են նաև ալենային կամ դիննային խմբավորումներ պարունակող միացությունները: Ցույց է տրված, որ ռևալցիայի օպտիմալ ջերմաստիճանը  $105-110^{\circ}$  է: Այլի ընթացքում առաջացած բուտինիլալիլիկթերների ճեղքումը վինիլացետիլենի և համապատասխան սպիրտի:

Վինիլացետիլենին սպիրտների միացման ռևալցիան նորմալ ճնշման տակ հարմար է իրականացնել  $100^{\circ}$ -ից բարձր եռացող սպիրտների հետ, որոնց դեպքում ստացվող բուտինիլալիլիկթերների ելքերը հասնում են  $85-87\%$ :

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Մկրյան, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 4, 79 (1947); 1, 259 (1948); Գ. Մ. Մկրյան, В. Օ. Բաբայան, Н. А. Папазян, там же 5, 17 (1952).
2. R. A. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 56, 1164 (1934).
3. И. А. Роттенберг, М. А. Фазорская, ЖОХ 6, 186 (1936).
4. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 57, 2255 (1935).
5. O. Wichterle, J. Prochazka, Chem. Listy 36, 297 (1948).
6. А. А. Петров, Б. С. Купин, ЖОХ 29, 1151 (1959).
7. Գ. Մ. Մկրյան, ДАН АрмССР 9, 111 (1948).