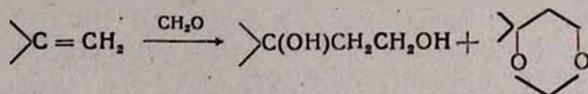


С. А. Вартамян, С. К. Пиреян, Л. О. Аветян и Р. В. Токмаджян

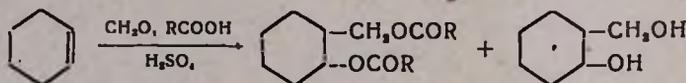
Химия винилацетилена

IV. Взаимодействие формальдегида с третичными винилацетиленовыми спиртами в присутствии катионитов

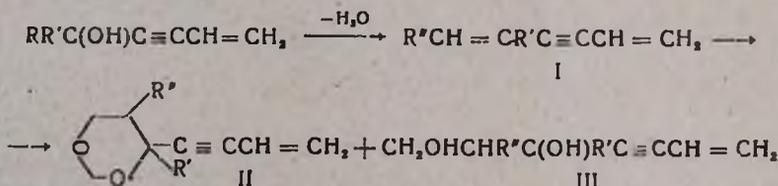
Известно, что альдегиды способны присоединяться к двойной связи олефинов в присутствии сильных минеральных кислот. Принс впервые показал, что формальдегид в присутствии серной кислоты присоединяется к олефинам с образованием 1,3-гликолей и *m*-диоксановых соединений [1]:



В качестве растворителя для этой реакции часто применяются органические кислоты; при этом продуктами реакции являются сложные эфиры 1,3-гликолей [2]:



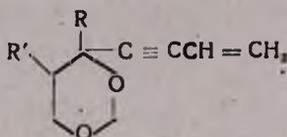
В безводной среде в присутствии трехфтористого бора, хлористого цинка, хлорного олова и четыреххлористого кремния реакция приводит к образованию соответствующих циклических формалей [3]. Нами установлено, что реакция формальдегида с третичными винилацетиленовыми спиртами с применением в качестве катализаторов катионитов в H^+ -форме приводит к получению в основном *m*-диоксанов (II) и незначительного количества 1,3-гликолей (III) винилацетиленового ряда:



При этом реакция идет не за счет винильной группы винилацетиленового ряда. Взятый спирт в условиях реакции подвергается гидратации с образованием дивинилацетиленового углеводорода (I), который в условиях реакции реагирует с формальдегидом с образованием соответствующих *m*-диоксанов (II) и 1,3-гликолей (III). Аналогичные результаты получены при проведении реакции Принса с дивини-

Остальные опыты проведены аналогично. Константы и выходы полученных соединений, приведенные в таблице, хорошо совпали с литературными данными [4].

Таблица



R	R'	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	Выход в %
CH ₃	H	76—77/10	1,4835	45,8
CH ₃	CH ₃	73—75/6	1,4860	48
C ₂ H ₅	CH ₃	74—76/2	1,4880	46,9
	-(CH ₂) ₅	91—93/2	1,5160	30,5

Выводы

Осуществлена конденсация третичных винилэтинилкарбинолов с формальдегидом в присутствии в качестве кислотного компонента разных катионитов. Получены винилэтинил-*m*-диоксаны (II) и соответствующие 1,3-гликоли (III).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 IV 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրենյան, Լ. Օ. Ավետյան և
Ռ. Վ. Թոքմաձյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LIV. Ֆորմալդեհիդի փոխազդեցությունը երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտների հետ կատիոնիտների ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ո մ

Աշխատանքի նպատակն է եղել ֆորմալդեհիդը երրորդային ացետիլենային սպիրտների հետ տարբեր կատիոնիտների ներկայությամբ կոնդենսելով իրականացնել Պրինսի ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ թե՛ ֆորմալինի, և թե՛ չոր պարաֆորմի օգտագործման դեպքում H⁺-ձևի բերված կատիոնիտների ներկայությամբ 80—90°-ում 5—6 ժամվա ընթացքում տեղի է ունենում կոնդենսում: Կոնդենսման հիմնական պրոդուկտներն են 55—60% ելքերով ստացվող վինիլացետիլենային շարքի մ-դիօքսանները (II): Մի քանի դեպքում 10—15% ելքով ստացվել են նաև համապատասխան 1,3-գլիկոլներ (III):

Պարզվել է, որ ելքերը լսիտ նվազում են, երբ սեպտիան կատարվում է բենզոլի միջավայրում. արդ դեպքում հիմնականում ստացվում են դիենիներ:

Յորմալդեհիդի հետ կոնդենսման սեպտիան կատարվել է նաև համապատասխան դիենիների հետ, նույն պայմաններում, ընդ որում 50—55°/0 ելքերով ստացվել են Ծ-դիօքսաններ:

Ստացված պրոդուկտների ֆիզիկական հաստատունները լավ համընկնում են պրականության մեջ բերված արժանիքների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Prins, Chem. Week. 14, 627 (1917); E. Arundale, L. Mikeska, Chem. Rev. 51, 505 (1952); Патент США 2 449 001 [С. А. 43, 673 (1949)]; P. Шрайнер, П. Рюби, Орг. препараты 5. ИЛ, Москва, 1954, 76.
2. S. Olsen, Z. Naturforsch. 1, 448, 671 (1946).
3. E. Arundale, L. Mikeska, Chem. Rev. 51, 532 (1952).
4. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, ЖОХ 33, 3797 (1963).
5. С. А. Вартамян, С. К. Пурчян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 513 (1964).