

УДК 542.936 + 547.424.2 + 547.317.4

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

Химия винилацетилена

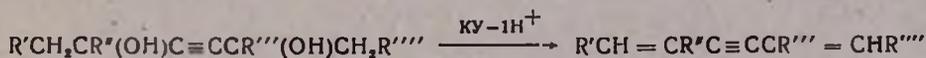
L VII. Дегидратация симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей в присутствии эспатита КУ-1

Известно, что симметричные и несимметричные ацетиленовые гликоли подвергаются дегидратации при их нагревании с разными дегидратирующими агентами.

Дегидратация ацетиленовых гликолей с помощью 20—30%-ной серной кислоты впервые осуществлена Дьюпоном [1]. Марвелом и сотрудниками подвергнуты дегидратации симметричные и несимметричные гликоли алифатического и алициклического рядов в присутствии 60%-ной фосфорной кислоты в атмосфере углекислого газа [2] с *п*-толуолсульфокислотой, серной кислотой [3] или же бисульфатом калия в вакууме [4]. Крестинский и Сумм проводили дегидратацию гликолей с помощью 85%-ной муравьиной кислоты при 60—80° [5]. Бабаян [6] осуществляла дегидратацию многих ацетиленовых гликолей в присутствии *п*-толуолсульфокислоты с перегонкой образующихся диенинов.

Все отмеченные методы удачны, однако с их помощью не всегда удается выделить ожидаемые диениновые углеводороды. Последние в условиях опыта часто подвергаются прямой гидратации или циклогидратации с образованием соответствующих кетонов.

Нами было показано, что различные катиониты в H⁺-форме являются хорошими селективными катализаторами дегидратации третичных винилацетиленовых спиртов [7]. Продолжая эти исследования, мы решили осуществить дегидратацию симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей. Установлено, что ацетиленовые гликоли в присутствии катионитов в H⁺-форме подвергаются дегидратации при кипячении их в растворе бензола в течение 3—5 часов:



При этом образуются соответствующие диенины с выходами 85—90%. В случае тетраметилбутиндиола наряду с основным продуктом реакции — 2,5-диметил-1,5-гексадиенином-3 образуется также в небольшом количестве (15—20%) диметилизопропенилэтинилкарбинол.

Константы всех полученных соединений хорошо совпали с литературными данными.

Экспериментальная часть

Все опыты проведены следующим образом: в трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и термометром помещались ацетиленовый гликоль, бензол и сухой эспатит КУ—1H⁺

в равных количествах, 2—3-кратных от веса гликоля. При температуре кипения реакционной массы (70—75°) смесь перемешивалась в течение 3—5 часов, после чего экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась. Константы полученных диенинов приведены в таблице.

Таблица



| R' | R'' | R''' | R'''' | Т. кип. в °С/мм | n_D^{20} | Выход в % | Литературные ссылки |
|------------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--------------|------------------------|
| H | CH ₃ | CH ₃ | H | 45—47/40 | 1,4850 | 72,3 | [1] |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | 143—145/680 | 1,4900 | 84,1 | [6] |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 57—59/10 | 1,4975 | 85,4 | [1] |
| —(CH ₂) ₄ — | | CH ₃ | H | 77—78/4 | 1,5285 | 90,6 | [6] |
| —(CH ₂) ₄ — | | —(CH ₂) ₄ — | | 128—130/5 | 1,5565 | 89 | [6] |

В ы в о д ы

Симметричные и несимметричные ацетиленовые гликоли легко дегидратируются в растворе бензола при кипячении реакционной смеси в присутствии эспатита КУ-1 в H⁺-форме, образуя с хорошими выходами (85—90%) соответствующие диенины.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 IV 1964

Մ. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրենյան և Ռ. Վ. Թոքմաճյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LVII. Սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ացետիլենտյից գլիկոլների դեհիդրատացումը էսպատիտ КУ-1-ի ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ ացետիլենային գլիկոլները հեշտությամբ դեհիդրատացվում են ծծմբական և ֆոսֆորական թթուների, ալ-տոլուոլսուլֆաթթվի, կալիումի կամ նատրիումի բիսուլֆատի կամ քաղցաթթվական անհիդրիդի ներկայությամբ տաքացվելիս:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ հաջող դեհիդրատացնող ագենտ կարող են ծառայել նաև տարբեր կատիոնիտներ, մասնավորապես էսպատիտ КУ-1-ը չոր և ջրածնական ձևի բերված վիճակում:

Սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ացետիլենային տարբեր գլիկոլները բենզոլի միջավայրում և չոր էսպատիտ КУ-1H⁺-ի ներկայությամբ լառնուրդի եռման պայմաններում 3—5 ժամվա ընթացքում 85—90% ելքով առաջացնում են համադրատասխան դիենիներ: Տեորամեթիլբուտինդիոլի դեպքում,

րացի հիմնական պրոդուկտ հանդիսացող 2,5-դիմեթիլ-1,3-հեքսադիեն-3-ինից, առաջանում է նաև 15—20⁰₁₀-ի չափով դիմեթիլիդոպրոպենիլէթիլնիլկարբինոլ:

Բոլոր ստացված դիմնալին ածխաջրածինների ֆրակցիական հաստատունները բերված են աղյուսակում. նրանք լավ համընկնում են գրականության տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Dupont, Ann. Chim. et Phys. 30, 513 (1913).
2. D. Mitchell, C. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 55, 4276 (1933).
3. A. Blomquist, C. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 55, 1655 (1933).
4. C. Marvel, R. Mazingo, R. White, J. Am. Chem. Soc. 62, 1880 (1940).
5. В. Крестинский, Н. Сумм, ЖОХ 7, 440 (1937).
6. А. Т. Бабаян, ЖОХ 9, 1410 (1939); Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 5—6, 121 (1941).
7. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 513 (1964).