ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XVIII, № 5, 1965 Химические науки

УДК 547.317.8

Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян и Н. С. Арутюнян

Исследования в области соединений диацетиленового ряда*

IV. О методах получения диацетилена

Наилучшим методом лабораторного получения диацетилена до 1939 года служили реакции окисления медного производного ацетилена хлорной медью [2] и разложения диацетиленида меди 2%-ной соляной кислотой [3]. Однако, из-за бифункциональности ацетиленида меди получить этим способом диацетилен с хорошим выходом не удается вследствие образования в больших количествах более высокомолекулярных продуктов.

Описано [4] получение диацетилена отщеплением двух молекул хлористого водорода от 1,4-дихлорбутина-2 спиртовым раствором едкого натра при 75°:

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} \underset{I}{ClCH_2C{\equiv}CCH_2Cl} \xrightarrow[C_2H_5OH]{NaOH} HC{\equiv}CC{\equiv}CH$$

Гербертс [5] осуществлял отщепление хлористого водорода водно-спиртовым раствором едкого натра в токе азота, указывая при этом на возможность получения диацетилена с почти количественным выходом. Хотя этот способ сравнительно удобен и в настоящее время широко применяется в лабораторной практике, однако как нам, так и другим авторам не удалось получить диацетилен по этому способу с выходом более чем 60%. Некоторые изменения в методике [5] дегидрохлорирования не привели к заметному повышению выхода диацетилена [6].

Имеются два взгляда на механизм отщепления хлористого водорода от 1.4-дихлорбутина-2. Шостаковский и Хоменко [7] предполагают, что образование диацетилена является результатом дегидрохлорирования 2,3-дихлорбутадиена-1,3, промежуточное образование которого допускается вследствие изомеризации дихлорбутина:

$$I \xrightarrow[CH_3OH]{KOH} [CH_2{=}CClCCl{=}CH_2] \xrightarrow{-2HCl} HC{\equiv}CC{\equiv}CH$$

Располагая 2,3-дихлорбутадиеном-1,3, мы попытались дегидрохлорировать его в условиях получения диацетилена из дихлорбутина

* Предыдущие сообщения этой серии см. [1].

[5]; при этом диацетилен не образовался. 2,3-Дихлорбутадиен-1,3, содержащий трудно отщепляющиеся атомы хлора, находящиеся у двойных связей, и одновременно являющийся быстро полимеризующимся соединением (полимеризуется в 2000 раз быстрее изопрена), в условиях опыта почти полностью полимеризовался. Таким образом, возможность получения диацетилена из 1,4-дихлорбутина-2 через его изомеризацию в 2,3-дихлорбутадиен-1,3 исключается.

Джекобс [8] рассматривает образование диацетилена из 1,4-дихлорбутина-2 как реакцию отщепления элементов хлористого водорода из 1,4-положения:

$$I \rightarrow CH_2=C=C=CHCl \rightarrow HC\equiv CC\equiv CH$$

Данное объяснение полностью согласуется с нашими взглядами.

Возможность 1,4-отщепления водорода с функциональной группой из соединений с бутин-2-ильным радикалом была показана ранее одним из нас [9] на примере бутин-2-илалкиловых (или ариловых) эфиров. При нагревании с едким кали эти эфиры гладко расщепляются с образованием винилацетилена. В настоящее время механизм этой реакции можно считать установленным [10].

Аналогично эфирам ведут себя четвертичные аммониевые основания с бутин-2-ильным радикалом [11]. Легкость отщепления водорода с функциональной группой из 1,4-положения в соединениях с радикалом с тройной связью в β,γ-положении объясняется [10, 12] сравнительно сильной протонизацией атома водорода в положении 4.

Эти соображения привели одного из нас с Бабаян и Мнджоян [13] к разработке нового метода лабораторного получения диацетилена.

При нагревании на водяной бане с 10—40%-ным водным раствором едкого натра 1,4-дичетвертичные аммониевые соли общей формулы (II) и (III), в результате двойного 1,4-расщепления промежуточно образовавшегося диаммониевого основания (IV), образуют диацетилен с выходом 45—60% и третичные амины — с выходами, близкими к количественным.

$$R''R'R\overset{+}{N}CH_2C\equiv CCH_2\overset{+}{N}RR'R'' \cdot 2Br^- \quad (II)$$

$$R''R'R\overset{+}{N}CH_2CCl=CHCH_2\overset{+}{N}RR'R'' \cdot 2Br^- \quad (III)$$

$$\rightarrow R''R'R\overset{+}{N}CH_2C\equiv CCH_2\overset{+}{N}RR'R'' \cdot 2OH^- \quad (IV) \rightarrow$$

$$\rightarrow 2R''R'NR + 2H_2O + HC\equiv CC\equiv CH$$

$$R = \text{алкил}, \quad R', R'' = CH_3$$

Медленное образование диацетилена наблюдается уже при комнатной температуре.

Сравнительная легкость дегидрохлорирования 2-хлорбутен-2-ильного радикала в аммониевых основаниях была показана ранее на при-

мерах щелочного расщепления четвертичных солей с хлорбутенильным радикалом [14]. Так как дичетвертичные соли (II и III) сравнительно легко синтезируются исходя из продукта бромирования хлоропрена —1,4-дибром-2-хлорбутена-2, то получение диацетилена вышеуказанным путем рекомендовалось для его лабораторного приготовления.

Из других реакций, приводящих к образованию диацетилена, для лабораторного получения может представить интерес и реакция расщепления диацетиленовых гликолей. 2,7-Диметилоктадиин-3,5-диол-2,7, который получается с почти количественным выходом окислительной димеризацией третичного ацетиленового спирта—диметилэтинилкарбинола [15], легко расщепляется на ацетон и диацетилен действием щелочных агентов [16].

$$2\,(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH \xrightarrow[CuCl,\ NH_4Cl,\ HCl,\ H_2O]{O_2} (CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CC{\equiv}CC(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{K_2CO_3} 2CH_3COCH_3 + HC{\equiv}CC{\equiv}CH$$

Однако, в результате получается трудно разделимая смесь ацетона и диацетилена. Выделение диацетилена разбавлением смеси водой или вымораживанием приводит к значительной потере диацетилена.

Учитывая некоторые преимущества указанных трех способов получения диацетилена—дегидрогалоидированием 1,4-дихлорбутина-2 и 1,4-дибром-2-хлорбутена-2, расщеплением 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7, мы занялись их уточнением и дальнейшим усовершенствованием.

Дегидрохлорирование 1,4-дихлорбутина-2 осуществлялось действием водного раствора едкого натра в присутствии третичных аминов, взятых в качестве катализатора. Лучшие выходы (79%) диацетилена были получены при проведении реакции с 40%-ным водным раствором едкого натра с катализатором—диметилизоамиламином. В случае других третичных аминов (триэтиламин, диметил- и диэтиланилин) выход диацетилена значительно снижается.

Образование диацетилена при каталитическом действии третичных аминов и водной щелочи на дихлорбутин является результатом образовования дичетвертичной соли и ее щелочного расщепления согласно реакции [13]:

$$Cl{-}CH_2C{\equiv}CCH_2{-}Cl + 2NR_3 \rightarrow \underset{2Cl^-}{R_3\overset{+}{N}CH_2C{\equiv}CCH_2\overset{+}{N}R_3} \xrightarrow{2NaOH} \underset{2OH^-}{R_3\overset{+}{N}CH_2C{\equiv}CCH_2\overset{+}{N}R_3} \rightarrow 2NR_3 + HC{\equiv}CC{\equiv}CH + 2H_2O$$

При дегидрохлорировании дихлорбутина в отсутствии третичного амина в тех же условиях (при 70—80° 40%-ным водным раствором едкого натра) образования диацетилена не наблюдалось.

С целью усовершенствования метода получения диацетилена из хлоропрена [13] нами в качестве исходного вещества вместо 1,4-ди-

бром-2-хлорбутена-2, являющегося сильным лакриматором, был выбран 1,2,4-трихлорбутен-2, получение которого с 66,7%-ным выходом непрерывным хлорированием хлоропрена разработано в нашей лаборатории [17].

Дегидрохлорирование 1,2,4-трихлорбутена-2 велось при помощи водного раствора едкого натра в присутствии диметилизоамиламина. При одновременной медленной подаче избытка 40%-ного водного раствора едкого натра и 1,2,4-трихлорбутена-2 к 0,5 моля диметилизоамиламина удалось превратить 2 моля трихлорида в диацетилен с 40,6%-ным выходом. Процесс получения диацетилена сопровождается значительным осмолением. В специальном опыте при проведении щелочного расщепления дичетвертичной соли из стехиометрических количеств амина (1 моль) и трихлорида (0,5 моля) в условиях, указанных в вышеприведенной работе [13], выход диацетилена не превышал 44,5%, тогда как 87% третичного амина было получено обратно.

Используемый катализатор — диметилизоамиламин приготовлялся описанным ранее методом [13] с той лишь разницей, что в качестве исходных продуктов были взяты 1,4-дихлорбутин-2 и 1,2,4-трихлорбутен-2. При этом улучшен способ получения 1,4-ди-(диметиламино)-бутина-2, исходя из 1,4-дихлорбутина [18].

Для выбранного нами третьего способа получения диацетилена исходный 2,7-диметилоктадиин-3,5-диол-2,7 получался с выходом 94,3% из диметилэтинилкарбинола опубликованным ранее видоизмененным методом окислительной димеризации [1]. Расщепление октадииндиола на ацетон и диацетилен проводилось способом, указанным Залькиндом с сотрудниками [16].

Выделение диацетилена из ацетон-диацетиленовой смеси нами проводилось через комплекс диацетилена с полухлористой медью. В раствор полухлористой меди и хлористого аммония в концентрированной соляной кислоте прибавлялась при 0° смесь ацетона и диацетилена. Образовавшийся комплекс выделялся и разлагался отдельно нагреванием в 15%-ной соляной кислоте. Выход диацетилена, рассчитанный на исходный диацетиленовый гликоль, составляет 53,8%. По данным литературы [19] диацетилен в аналогичных условиях почти не реагирует с хлористым водородом. Отдельным опытом показано, что разложением диацетиленового комплекса, полученного из чистого диацетилена, последний регенерируется с 87%-ным выходом.

По всем трем способам диацетилен получается в хроматографически чистом состоянии.

Экспериментальная часть

Получение диацетилена дегидрохлорированием 1,4-дихлорбутина-2 методом, видоизмененным Гербертсом [5]. 60 *г* 1,4-дихлорбутина-2 [7] (т. кип. 68—69° при 17 *мм*) дегидрохлорировались в условиях, указанных Гербертсом. Получено 13,5 *г* диацетилена (т. пл. —36°). Выход 55,3%.

Действие водно-спиртового раствора едкого натра на 2,3-дихлорбутадиен-1,3. Опыт с 2,3-дихлорбутадиеном проводился в тех же условиях и с теми же количествами в присутствии 2,5—3 *г* *п-трет.*-бутилкатехина в качестве стабилизатора. Выделения диацетилена не наблюдалось. Реакционная смесь перегнана с водяным паром. Масляный слой отделен, высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено обратно 25,5 *г* 2,3-дихлорбутадиена с т. кип. 40—45° при 80 *мм* и 3,2 *г* вещества с т. кип. 90—94° при 94 *мм*, n_D^{20} 1,4590, которое ближе не изучалось. В реакционной колбе осталось значительное количество полимера дихлорбутадиена. В отсутствии стабилизатора в тех же условиях дихлорбутадиен полностью полимеризовался.

Дегидрохлорирование 1,4-дихлорбутина-2 действием водного раствора едкого натра в присутствии диметилизоамиламина. *а) Получение диметилизоамиламина.* К раствору 100 *г* диметиламина в 55 *мл* воды при перемешивании прибавлялось по каплям 61,5 *г* (0,5 моля) 1,4-дихлорбутина-2 при охлаждении водой во избежание повышения температуры выше 25°. После 6-часового перемешивания смесь оставлялась на 3 дня. Затем масляный слой отделялся, водный слой несколько раз экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к масляному слою и сушились сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток фракционировался. Выделено 55,6 *г* (79,4%) 1,4-ди-(диметиламино)-бутина-2 с т. кип. 91—92° при 31 *мм*, n_D^{20} 1,4558, d_4^{20} 0,8547. Полученные физические константы близки к данным, приведенным в литературе [18, 20].

Получение диметилизоамиламина из 1,4-ди-(диметиламино)-бутина-2 осуществлялось путем щелочного расщепления дичетвертичной соли, образовавшейся при действии изоамилбромида на ди-(диметиламино)-бутин способом, указанным в литературе [13].

б) Дегидрохлорирование 1,4-дихлорбутина-2. В круглодонную трехтубусную колбу, снабженную термометром, капельной воронкой, мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, бралось 200 *г* 40%-ного водного раствора едкого натра, 3 *г* йодистого калия и 23 *г* (0,2 моля) диметилизоамиламина (т. кип. 110—112° при 680 *мм*). Поддерживая температуру смеси при 70—80°, по каплям прибавлялось 61,5 *г* (0,5 моля) 1,4-дихлорбутина-2 в течение 1,5 часа. По мере прибавления дихлорбутина наблюдалось выделение диацетилена. После прибавления всего дихлорбутина нагревание и перемешивание продолжалось 0,5 часа, после чего система продувалась азотом (2,5—3 *л*). В змеевике, охлажденном до —35°, присоединенном к верхнему концу обратного холодильника через водный счетчик и хлоркальциевую трубку, конденсировалось 19,8 *г* диацетилена. Выход 79,2%. Содержимое реакционной колбы перегонялось с водяным паром. Отгон насыщался едким натром, выделившийся масляный слой отделялся, а водный слой экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки присоединялись к масляному слою, сушились едким натром и перегонялись. Об-

ратно получено 19,4 г диметилизоамиламина (т. кип. 108—112° при 680 *мм*), что составляет 84,3% от взятого количества.

Чистота полученного диацетилена проверялась на хроматографе ХТ—2М; хроматограмма показывала отсутствие посторонних пиков.

Дегидрохлорирование 1,4-дихлорбутина-2 действием водного раствора едкого натра в присутствии триэтиламина, диметил- и диэтиланилина. Опыты проводились в условиях, аналогичных вышеописанному опыту, с той лишь разницей, что на 0,25 моля дихлорбутина бралось 0,2 моля амина. При использовании триэтиламина получено 2,5 г (20%) диацетилена, диметиланилина—3,1 г (24,8%) диацетилена, а в случае диэтиланилина—3,8 г (30,4%) диацетилена. Во всех случаях значительная часть дихлорбутина осмолялась.

В отдельном опыте к 100 г 40%-ного водного раствора едкого натра прибавлено по каплям 30,8 г (0,25 моля) дихлорбутина при температуре 70—80°. При этом выделения диацетилена не наблюдалось.

Дегидрохлорирование 1,2,4-трихлорбутена-2 водной щелочью в присутствии диметилизоамиламина. Катализатор — диметилизоамиламин здесь получался исходя из 1,2,4-трихлорбутена-2, таким же путем, как и из 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 [13]. Опыты проводились подобно опыту дегидрохлорирования дихлорбутина. В реакционную колбу бралось 57,5 г (0,5 моля) диметилизоамиламина, 5 г воды и 5 г йодистого калия. При непрерывном перемешивании и нагревании смеси на водяной бане (80—85°) из капельной воронки в течение 8 часов прибавлялось 320 г (2 моля) 1,2,4-трихлорбутена-2 по 40 г (0,25 моля) в час. Спустя 30 минут с начала подачи трихлорида при слабом токе азота из другой воронки подавалось 800 г 40%-ного водного раствора едкого натра со скоростью 100 г/час. С момента подачи раствора едкого натра наблюдалось выделение диацетилена. После подачи всего количества трихлорида и щелочи смесь нагревалась и перемешивалась еще 1 час. В змеевке конденсировалось 40,6 г (40,6%) диацетилена. В реакционной колбе наблюдалось значительное осмоление. Исходный диметилизоамиламин выделялся обратно, как описано в опыте по дегидрохлорированию 1,4-дихлорбутина-2, в количестве 33 г (59,7% от исходного).

Чистота полученного диацетилена проверялась на хроматографе ХТ—2М; в хроматограмме отсутствовали посторонние пики.

Получение и расщепление действием водной щелочи хлористого (1,4-диметилизоамиламмоний)-2-хлорбутена-2. В реакционную колбу, снабженную капельной воронкой, термометром, мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, взято 115 г (1 моль) диметилизоамиламина, 10 г воды и 10 г йодистого калия, а затем 80 г (0,5 моля) 1,2,4-трихлорбутена-2. Охлаждением снаружи водой температура реакции поддерживалась в интервале 50—60°. В течение 30 минут реакция закончилась и содержимое колбы полностью превратилось в коричневую массу. Температуру реакции довели до 80° нагреванием на водяной бане, и при перемешивании из капельной

воронки в течение 1 часа прибавили 160 *г* 50%-ного водного раствора едкого натра. По мере прибавления водной щелочи выделялся диацетилен, который конденсировался в змеевике, охлажденном до —35°, соединенном с верхним концом обратного холодильника через хлоркальциевую трубку и сернокислотный счетчик с 10—15%-ной кислотой. Перемешивание и нагревание (до 90°) продолжалось еще 20—30 минут до прекращения выделения диацетилена. Получено 11,1 *г* (44,5%) диацетилена.

Полученный в результате расщепления обратно диметилизоамиламин выделялся, как описано в предыдущих опытах. Выделено 100,5 *г* диметилизоамиламина (87,4% от взятого количества).

Получение диацетилена расщеплением 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7. а) Получение 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7. В раствор 50 *г* полухлористой меди и 100 *г* хлористого аммония в 250 *мл* воды пропускался кислород для окисления части взятого количества полухлористой меди (привес 3,1 *г*), а затем в течение 10—15 минут по каплям прибавлено 33,6 *г* диметилэтинилкарбинола (т. кип. 98—100° при 680 *мм*) до полного восстановления катализаторной жидкости (до слабо золотистого цвета). Карбинол был взят с расчетом 2 моля на 1 *г*-атом поглощенного кислорода с малым избытком, учитывая возможность окисления кислородом воздуха катализатора при приготовлении. По мере добавления карбинола катализаторный раствор насыщался кристаллами 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7. Диацетиленовый гликоль отделен от катализаторной жидкости отсасыванием, промыт разбавленной (3—5%-ной) соляной кислотой, высушен и перекристаллизован из бензола. Выделено 3.,3 *г* (94,3%) белоснежных легких кристаллов с т. пл. 131—132°, что соответствует литературным данным [15]. Катализаторный раствор после удаления из него диацетиленового гликоля применялся повторно.

б) Расщепление 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 [16]. В колбу с дефлегматором (40 *см*), соединенным с холодильником и приемником, помещена растертая в мелкий порошок смесь 35 *г* 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 и 60 *г* поташа. Смесь медленно нагревалась на масляной бане так, чтобы отгонялась жидкость при температуре 52—58° (показание термометра на дефлегматоре). В приемнике собралось 26,6 *г* жидкости — смеси диацетилена и ацетона. В змеевике, охлажденном до —35°, соединенном с отводом приемника, ничего не конденсировалось. Выделение газа незначительно (с раствором Илосвая образует кирпичнокрасный осадок).

в) Выделение диацетилена из смеси с ацетоном. Раствор 65 *г* полухлористой меди, 20 *г* хлористого аммония и 3 *г* солянокислого гидроксиламина в 500 *мл* 35%-ной соляной кислоты взбалтывался в теплом состоянии в закрытой колбе с 5—10 *г* медного порошка до полного восстановления. К полученной таким образом золотистого цвета жидкости при охлаждении до 0° постепенно прибавлялось 26,6 *г* вышеуказанной смеси диацетилена и ацетона. После нескольких часов

стояния реакционной смеси выпадает осадок белого цвета (комплекс диацетилена с полухлористой медью). Осадок отфильтровывался, помещался в колбу с обратным холодильником, верхний конец которого присоединялся через хлоркальциевую трубку к змеевику, охлажденному до —35°, добавлялась 15%-ная соляная кислота (до покрытия осадка), и смесь нагревалась на водяной бане. В змеевике конденсировалось 5,6 г чистого диацетилена (т. кип. 9°, т. пл. —36°), выход которого, рассчитанный на взятый диацетиленовый гликоль, составляет 53,8%. Чистота полученного диацетилена проверялась на хроматографе ХТ—2М; в хроматограмме отсутствовали посторонние пики.

В одном аналогичном опыте выделения диацетилена было взято 8,3 г чистого диацетилена. После разложения комплекса получено обратно 7,2 г диацетилена, что составляет 87,2% от первоначального количества.

Выводы

Критически рассмотрены литературные данные, относящиеся к лабораторным методам получения диацетилена.

Показано, что при дегидрохлорировании 1,4-дихлорбутина-2 диацетилен образуется не через 2,3-дихлорбутадиен-1,3. Образование диацетилена является результатом 1,4-отщепления двух молекул хлористого водорода от дихлорбутина.

Предложен видоизмененный способ получения диацетилена из 1.4-дихлорбутина-2, заключающийся в действии водного раствора едкого натра в присутствии третичного амина в качестве катализатора. Этим способом диацетилен удается получить с выходом 79%.

Разработан одностадийный способ получения диацетилена из продукта хлорирования хлоропрена—1,2,4-трихлорбутена-2 действием водного раствора едкого натра в присутствии диметилизоамиламина в качестве катализатора. 1,2,4-Трихлорбутен-2 для получения диацетилена использован впервые. Показана возможность использования реакции расщепления диацетиленового гликоля—2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 для лабораторного получения диацетилена, причем диацетилен выделен из ацетон—диацетиленовой смеси через его комплекс с полухлористой медью.

Всеми указанными способами диацетилен получен в хроматографически чистом виде.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт полимерных продуктов —
ВНИИПолимер

Поступило 17 II 1965

Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Հ. Փափազյան, Է. Ս. Ոսկանյան և Ն. Պ. Հարությունյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IV. Դիացետիլենի ստացման մեթոդների մասին

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Քննարկված են դիացետիլենի ստացման լաբորատոր եղանակների վերաբերյալ գրական տվյալները և կատարված են հետազոտություններ այդ եղանակներից լավագույնների կատարելագործման ուղղությամբ։

Առաջարկված է 1,4-դիքլորբուտին-2-ից դիացետիլենի ստացման նոր եղանակ՝ կծու նատրիումի ջրային լուծույթի ազդմամբ, երրորդային ամինի՝ որպես կատալիզատորի, ներկայությամբ։ Այս եղանակով հաջողվում է դիացետիլեն ստանալ 79%-ի չափով, որը զգալի գերազանցում է 1,4-դիքլորբուտին-2-ից գրականության մեջ հայտնի եղանակով ստացման ելքին։

Մշակված է քլորոպրենի քլորացման պրոդուկտ 1,2,4-տրիքլորբուտենից-2, կծու նատրիումի ջրային լուծույթի ազդմամբ, մեկ ստադիայով դիացետիլենի ստացման եղանակ, որպես կատալիզատոր օգտագործելով դիմեթիլիզոամիլամինը։ 1,2,4-Տրիքլորբուտին-2-ը դիացետիլենի ստացման համար օգտագործված է առաջին անգամ։

Ցույց է տրված, որ դիացետիլենային գլիկոլ՝ 2,7-դիմեթիլօկտադիին-3,5-դիոլ-2,7-ի ճեղքման ռեակցիան կարելի է օգտագործել որպես դիացետիլենի ստացման լաբորատոր եղանակ, ընդ որում դիացետիլենը անջատված է դժվար բաժանելի ացետոն-դիացետիլենային խառնուրդից նրա և միավալենտ պղնձի քլորիդի կոմպլեքսի ստացման և քայքայման միջոցով։

Գործադրած բոլոր եղանակների դեպքում դիացետիլենն ստացվում է քրոմատոգրաֆիկորեն մաքուր վիճակում։

Աշխատանքում միաժամանակ ցույց է տրված, որ դիացետիլենի ստացումը 1,4-դիքլորբուտին-2-ից 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ի միջանկյալ առաջացմամբ բացատրող տեսակետը չի համապատասխանում իրականությանը։ Հիմնավորված է այն կարծիքը, որ դիացետիլենի առաջացումն արդյունք է երկու մոլեկուլ քլորշրածնի 1,4-պոկման 1,4-դիքլորբուտին-2-ից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян*, ДАН АрмССР 16, № 1, 17, № 4, 103 (1953); 21, № 3, 107 (1955).
2. *A. A. Noyes, C. W. Tucker*, J. Am. Chem. Soc. 19, 125 (1897).
3. *F. Straus, L. Kollek*, Ber., 59, 1672 (1926).
4. *E. Keyssner, E. Eichler*, Герм. пат. 740637 (1939); Zbl., 1944, II, 163.
5. *T. Herberts*, Ber., 85, 475 (1952).
6. *М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова*, ДАН СССР, 114, 1250 (1957); *J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. S Whiting*, J. Chem. Soc. 1951, 44 [C. A., 45, 8440 (1951)].
7. *М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко*, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 519; 1961, 1098.

8. *Т. Л. Джекобс*, „Органические реакции" под ред. Р. Адамса, Сб. 5, ИЛ, Москва, 1951, 22.
9. *Г. М. Мкрян*, ДАН АрмССР, 9, № 3, 111 (1948).
10. *Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян*, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 306 (1964).
11. *А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян, И. Я. Зурабов*, ЖОХ, 25, 1610 (1955); *А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов*, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ, 9, № 8, 25 (1956).
12. *А. Т. Бабаян, Т. А. Азизян, Э. М. Аракелян, С. Б. Геворкян, И. К. Мирзоян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 429 (1962).
13. *А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян*, ЖОХ, 37, 604 (1957).
14. *А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов*, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
15. *Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович*, ЖОХ, 7, 227 (1937).
16. *Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович*, ЖОХ, 9, 961 (1939).
17. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 50 (1965).
18. *A. W. Johnson*, J. Chem. Soc. 1946, 1009.
19. *T. Herberts*, Ber., 92, 541 (1959).
20. *В. О. Бабаян*, ДАН АрмССР, 19, № 2, 41 (1954).