

Химия непредельных соединений

IV. Синтез винилдиацетиленовых спиртов и дивинилдиацетиленовых углеводородов

С. А. Вартанян, Л. В. Оганова и Ш. О. Баданян

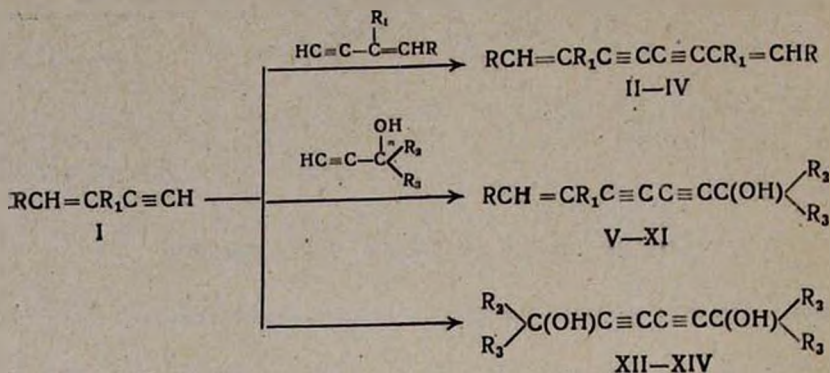
Окислительное сочетание ениновых углеводородов в присутствии каталитических количеств хлористой меди приводит к образованию дивинилдиацетиленов, а совместное окисление ениновых углеводородов с ацетиленовыми спиртами позволяет синтезировать в основном винилдиацетиленовые карбинолы.

В предыдущих работах нами было сообщено о присоединении спиртов и аминов к диацетиленовым системам [1]. С целью нахождения новых закономерностей в поведении диацетиленовых систем по отношению к нуклеофильным реагентам нами были синтезированы некоторые новые винилдиацетиленовые и дивинилдиацетиленовые соединения.

О синтезе симметричных диацетиленовых соединений в литературе имеется много указаний [2], по синтезу же несимметричных диацетиленов имеются весьма скудные данные.

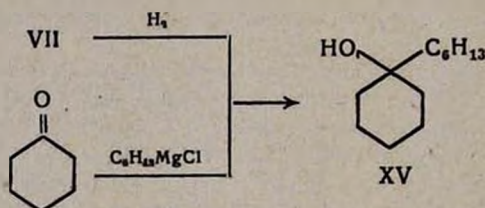
Известны некоторые, в основном патентные данные об окислительной димеризации винилацетиленов [3, 4], а также конденсации винилацетилена с диметилэтинилкарбинолом в присутствии стехиометрического количества однохлористой меди [3—5]. Дегидратацией 2,6-диметил-3,5-октадиин-2,7-диола и 3,5-октадиин-2,7-диола при помощи фосфорной или серной кислот [6], ди(1-циклогексанолил)бутадиин бисульфатом калия [7] получены ожидаемые дивинилдиацетиленовые углеводороды. Дегидратация этих гликолей протекает аналогично в присутствии катионитов [8]. При этом показано, что в случае 2,6-диметил-3,5-октадиин-2,7-диола образуется также продукт неполной дегидратации диацетиленового гликоля—2,7-диметил-1-октен-3,5-диинол-7 с 50%-ным выходом.

В настоящем сообщении нами приводятся данные об окислительной димеризации ацетиленовых соединений в присутствии каталитических количеств однохлористой меди и пиридина в спиртовом растворе. Так, например, винилацетилен, изопропенилацетилен и циклогексенилацетилен в указанных условиях образуют с хорошим выходом дивинилдиацетилены (II—IV). Аналогично протекает реакция окислительной димеризации указанных винилацетиленов (I) с диметилэтинил- и метилэтинилкарбинолами и этинилциклогексанолам. При этом, наряду с винилацетиленовыми спиртами (V—XI), были выделены также соответствующие дивинилацетилены (II—IV) и диацетиленовые гликоли (XII—XIV):



II R=R₁=H; III R=H, R₁=CH₃; IV R и R₁=пентаметилен; V R=R₁=H, R₂=R₃=CH₃; VI R=R₁=H, R₂=CH₃, R₃=C₂H₅; VII R=R₁=H, R₂=R₃=пентаметилен; VIII R=H, R₁=R₂=R₃=CH₃; IX R=H, R₁=R₂=CH₃, R₃=C₂H₅; X R=H, R₁=CH₃, R₂ и R₃=пентаметилен; XI R и R₁=пентаметилен, R₂=R₃=CH₃; XII R₂=R₃=CH₃; XIII R₂=CH₃, R₃=C₂H₅; XIV R₂ и R₃=пентаметилен.

Строение полученных соединений доказано идентификацией с известными образцами. При гидрировании винилдиацетиленциклогексанола получен гексилциклогексанол (XV), константы которого совпали с продуктом, полученным из циклогексанона и гексилмагний-хлорида.



Экспериментальная часть

Опыты проводились в четырёхрубусной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи кислорода. В колбу помещалось 0,015 моля однохлористой меди, 0,2 моля пиридина в 1 моль метанола и при перемешивании вводилось по 1 молю исходных веществ. Реакция протекала при умеренном токе кислорода в течение 4—5 часов. Затем реакционная смесь выливалась в насыщенный раствор хлористого аммония, экстрагировалась эфиром, промывалась раствором соды, высушивалась сульфатом магния и разгонялась в вакууме.

Октадиен-1,7-диин-3,5 (II). Из 40 мл моновинилацетилена при 0° получено 11,5 г (33%) октадиен-1,7-диина-3,5, т. кип. 50—51° при 10 мм; n_D^{20} 1,6070; по литературным данным т. кип. 40° при 5 мм; n_D^{20} 1,6080 [5].

2,6-Диметилоктадиен-1,7-диин-3,5 (III). Из 33 г изопропенилацетилену при 10—15° выделено 23,5 г (71,2%) 2,6-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 63° при 7 мм; n_D^{20} 1,5700; d_4^{20} 0,8400. Найдено %: С 92,32, Н 7,91. $C_{10}H_{10}$. Вычислено %: С 92,30, Н 7,69.

В литературе указана только т. кип. 70° при 11 мм [6].

Ди-(1-циклогексенил)-бутадиин (IV). Из 7 г этинилциклогексена получено 6,2 г (88,6%) ди(1-циклогексенил)бутадиин, т. пл. 62°, что совпадает с литературными данными [7].

2,7-Диметилоктадиин-3,5-ен-7-ол-2 (VIII). Из 10 г диметилэтинилкарбинола и 13 г изопропенилацетилену выделены: I фракция — 6 г (46,1%) 2,6-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 63—65° при 7 мм, n_D^{20} 1,5690; II фракция — 9,5 г (53,9%) 2,7-диметилоктадиин-3,5-ен-7-ол-2, т. кип. 88—89° при 5 мм; n_D^{20} 1,5360; т. пл. 38—39°; найдено %: С 81,45, Н 7,99. $C_{10}H_{12}O$. Вычислено %: С 81,08, Н 8,10. III фракция — 4,2 г (42%) 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7, т. пл. 128—129° [9].

3,8-Диметилнонадиин-3,5-ен-8-ол-3 (IX). Из 10 г метилэтилэтинилкарбинола, 12 г изопропенилацетилену получено: I фракция — 2,1 г (17%) 2,7-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 61—63° при 8 мм; n_D^{20} 1,5710; II фракция — 10,2 г (61,8%) 3,8-диметилнонадиин-3,5-ен-8-ол-3, т. кип. 85—86° при 2 мм; n_D^{20} 1,5340; т. пл. 70—71°. Найдено %: С 80,90, Н 8,75. $C_{11}H_{14}O$. Вычислено %: С 81,48, Н 8,64. III фракция — 4 г (40%) 3,8-диметилдекадиин-4,6-диола-3,8, т. пл. 88—89°, что совпадает с литературными данными [9].

Изопропенилдиациетиленилциклогексанола (X). Из 40 г циклогексанола и 27 г изопропенилацетилену при 20—25° выделены: I фракция — 16 г (59,2%) 2,7-диметилоктадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 77° при 15 мм, n_D^{20} 1,5690; II фракция — 12,3 г (20,3%) изопропенилдиациетиленилциклогексанола, т. кип. 116—118° при 5 мм; т. пл. 56—57°. Найдено %: С 80,61, Н 8,55. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 82,97, Н 8,57. III фракция — 14 г (35%) ди(1-циклогексанолил)бутадиин, т. пл. 170° (то же в литературе [9]).

2-Метил-октадиин-3,5-ен-7-ол-2 (V). Из 10 г диметилэтинилкарбинола и 35 г винилацетилену при 0—2° получены: I фракция — 5,4 г (15,2%) октадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 50—55° при 10 мм, n_D^{20} 1,6050; II фракция — 4,2 г (26,4%) 2-метилоктадиин-3,5-ен-7-ол-2, т. кип. 89° при 6 мм; n_D^{20} 1,5430. По литературным данным т. кип. 59—62° при 0,4 мм [5]; III фракция — 33 г (33%) 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7, т. пл. 128—129° [10].

3-Метилнонадиин-4,6-ен-8-ол-3 (VI). Из 12 г метилэтилэтинилкарбинола, 50 мл винилацетилену выделены: I фракция — 4 г октадиен-1,7-диин-3,5, т. кип. 50—53° при 8 мм, n_D^{20} 1,6050; II фракция — 10,8 г (59,6%) 3-метилнонадиин-4,6-ен-8-ол-3. Т. кип. 95—96° при 5 мм; n_D^{20} 1,5450; d_4^{20} 0,9267. Найдено %: С 81,51, Н 8,08; $C_{10}H_{12}O$. вычислено %:

С 81,08; Н 8,10. III фракция — 4 г (40%) 3,8-диметилдоктадин-4,6-диола-3,8 т. пл. 88—89° [9].

Винилдиациленилциклогексанола (VII). Из 10 г этинилциклогексанола, 3,5 г винилацетилена выделены: I фракция — 3 г октадиен-1,7-диена-3,5, т. кип. 50—51° при 8 мм; n_D^{20} 1,6040; II фракция — 4,2 г (30%) винилдиациленилциклогексанола, т. кип. 124—125 при 5 мм; n_D^{20} 1,5630; т. пл. 64°. Найдено %: С 80,14, Н 8,15. $C_{12}H_{14}O$. Вычислено %: С 82,75; Н 8,04; III фракция — 5,3 г (53%) ди-(1-циклогексанолил)бутадиина, т. пл. 170 [9].

Диметилциклогексенилдиациленилкарбинола (XI). При 35—40° из 7,5 г этинилциклогексена, 6 г диметилэтинилкарбинола выделены: I фракция — 1,2 г ди-(1-циклогексенил)бутадиина, т. пл. 62,5—63°; II фракция — 6,5 г (49%) диметилциклогексенилдиациленилкарбинола, т. кип. 132—134° при 3 мм; т. пл. 52—54°. Найдено %: С 80,50, Н 8,52. $C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: С 82,97, Н 8,51. III фракция — 2,6 г (26%) ди-(1-циклогексенолил)бутадиина, т. пл. 170° [9].

Гидрирование винилдиациленилциклогексанола. 2 г винилдиациленилциклогексанола гидрировалось над Pt-катализатором. Поглощено рассчитанное количество водорода. Получено 1,2 г 1-гексилциклогексанола-1 с т. кип. 105—107 при 4 мм; n_D^{20} 1,4682. Найдено %: С 78,60, Н 13,15. $C_{12}H_{24}O$. Вычислено %: С 78,26, Н 13,04.

1-Гексилциклогексанола-1. К комплексу Гриньяра, приготовленному из 30 г гексилхлорида и 6 г Mg в 100 мл сухого эфира, прикапывалось 28,5 г циклогексанона при охлаждении до 0°. На следующий день гидролизовано водой, экстрагировано эфиром, промыто 4% раствором кислоты, высушено сульфатом магния и разогнано. Получено 19 г описанного выше 1-гексилциклогексанола-1 с т. кип. 103—105° при 3 мм, n_D^{20} 1,4680.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 IV 1965

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

IV. Վիճիլդիացեաթիւննայից սպիրտնեբի և դիվիճիլդիացեաթիւննայից ածխաջրածիցնեբի սինթեզ

Ս. Հ. Վաղդանյան, Լ. Վ. Օգանովա և Շ. Շ. Բաղդանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վինիլացեաթիւննային ածխաջրածիւնները կատալիտիկ քանակութեամբ պղնձի մոնոքլորիդի և պիպերիդինի ներկայութեամբ թթվածնի հոսանքում դիմերանում են, առաջացնելով բավարար ելքերով դիվինիլդիացեաթիւննային միացութիւններ: Վինիլացեաթիւննեբի և ացեաթիւննային սպիրտնեբի կատալիտիկ դիմերացումը բերում է հիմնականում վինիլդիացեաթիւննային սպիրտնեբի առաջացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 297, 515 (1963); ЖОХ, 1, 37 (1965).
2. *М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова*, Усп. хим., 28, 1058 (1959).
3. Патент ФРГ, 847005 (1952); С. А., 47, 11218 (1953).
4. *W. Rerre*, Апп., 596, 3 (1955).
5. Патент США, 3065283 (1962); С. А., 58, 11218 (1963).
6. Патент ФРГ, 925290 (1955); РЖХим., 48217 (1956).
7. *R. Kuhn*, Бер., 71, 1889 (1938); С. А., 32, 9073 (1938).
8. *С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян*, Арм. хим. ж. (в печати).
9. *Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович*, ЖОХ, 7, 227 (1937).