

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+547.372

Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами

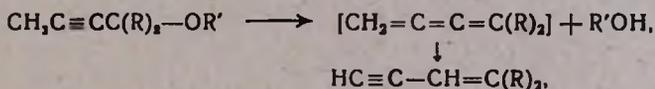
V. Каталитическое расщепление бутин-2-алалкиловых эфиров  
 и дегидрохлорирование 1,3-дихлорбутена-2

Г. М. Мкрян, Ш. Л. Миджоян, Н. А. Папазян и С. М. Гаспарян

Показана возможность расщепления бутинилалкиловых эфиров действием ката-  
 литических количеств алкоголятов калия или натрия в присутствии спиртов, кипя-  
 щих выше 110° при нагревании. Лучшие результаты получены в случае применения  
 изоамилата калия в изоамиловом спирте; выход винилацетилена достигает 85%.

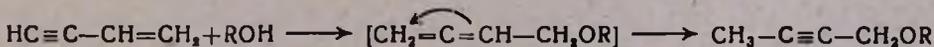
Разработан лабораторный способ получения винилацетилена дегидрохлорирова-  
 нием 1,3-дихлорбутена-2, являющегося побочным продуктом хлоропренового произ-  
 водства действием избытка едкого кали в смеси изоамилового спирта с динизоамиловым  
 эфиром при 150—155°. Выход винилацетилена 71%. Показано, что винилацетилен,  
 получаемый дегидрохлорированием 1,3-дихлорбутена-2 действием спиртовой щелочи,  
 получается в результате образования и расщепления соответствующего эфира с бу-  
 тинильным радикалом.

В первых сообщениях [1, 2] были приведены данные по взаимо-  
 действию простых эфиров, содержащих ацетиленовую связь в β,γ-по-  
 ложении, с порошкообразным едким кали. Результатом реакции ока-  
 залось 1,4-расщепление указанных эфиров, приводящее к углеводо-  
 роду винилацетиленового ряда и соответствующему спирту:



где R=H, CH<sub>3</sub>; R'=алкил, арил, аралкил.

При исследовании [3] обратного процесса—реакции присоеди-  
 нения спиртов к винилацетилену [4] действием каталитических



количеств алкоголятов (калия или натрия) выяснилось, что оптималь-  
 ной для образования бутинилалкиловых эфиров при обыкновенном  
 давлении является температура 105—110°. Ниже и выше этой темпе-  
 ратуры выход продукта присоединения — бутинилалкилового эфира —  
 уменьшается. Отдельным опытом было показано, что при нагревании  
 бутинилалкиловых эфиров в соответствующем спирте в присутствии  
 алкоголята калия (0,5 моля на 1 моль эфира) при 120—125° полу-

чается винилацетилен с выходом 77,3<sup>0</sup>%, т.е. выше 110° идет обратный процесс—расщепление.

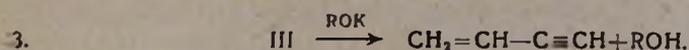
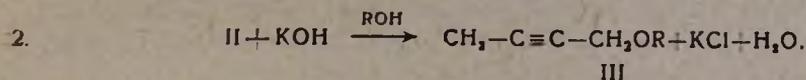
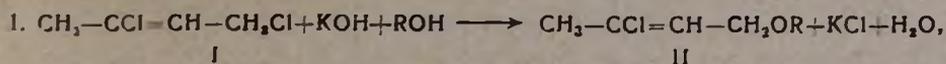
На основании вышесказанного нами было сделано заключение, что бутинилалкиловые эфиры можно расщеплять действием каталитических количеств алкоголятов при температуре выше 110°, т.е. в условиях, когда равновесие между двумя противоположными процессами—присоединения и расщепления—сдвинуто в сторону расщепления. Возможность проведения расщепления [1] действием едкого кали при более низких температурах объясняется сдвигом равновесия в сторону расщепления связыванием отщепляющегося спирта избытком едкого кали в виде алкоголята. Едким кали связывается и мешающая реакции вода, образовавшаяся вследствие получения алкогольта.

В настоящей работе расщепление бутинилалкиловых эфиров осуществлялось действием алкогольтов калия или натрия в спиртах, кипящих выше 110°. При необходимости выделения отщепленного спирта в случае *n*-бутил- и высших бутинилалкиловых эфиров применялись растворы алкогольтов в спиртах, соответствующих алкильной группе эфира. В случае эфиров, содержащих алкильные группы меньше, чем *n*-бутил-, реакция проводилась в изоамиловом спирте с отгонкой отщепляющегося спирта. В тех случаях, когда количество отщепляемого низкокипящего спирта не снижает температуру смеси ниже оптимальной, отгонка этого спирта из реакционной среды необязательна. Применение этилцеллосольва в качестве растворителя не дало каких-либо преимуществ. Лучшие результаты получены в случае применения изоамилата калия в изоамиловом спирте.

Начало расщепления бутинилалкиловых эфиров действием спиртовых растворов алкогольтов калия лежит в температурном интервале 113—117° и идет интенсивно при 125—135°. В результате реакции получается винилацетилен с выходом 80—85%. При применении растворов алкогольтов натрия реакция расщепления бутинилалкиловых эфиров идет при сравнительно высоких температурах и мало интенсивна даже при 140—150°.

При осуществлении каталитического расщепления бутинилалкиловых эфиров использовались с одинаковым успехом как заранее приготовленные алкогольты, так и едкое кали; в последнем случае в начале реакции отгонялась вода, образующаяся в результате превращения едкого кали в алкогольт.

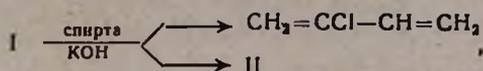
Результаты каталитического расщепления бутинилалкиловых эфиров и имеющиеся в литературе данные по получению алкилхлор-2-бутен-2-илэфиров [5, 6], исходя из 1,3-дихлорбутена-2 и бутин-2-илалкиловых эфиров [6] (через алкилхлорбутенилэфиры), действием спиртовых растворов едкого кали, позволили нам разработать способ одностадийного дегидрохлорирования 1,3-дихлорбутена-2 в винилацетилен. Таким образом, одновременно осуществляются следующие реакции:



Для обеспечения одновременного протекания и третьей реакции необходимо, как указывалось выше, в ходе реакции удалять воду, образующуюся в результате первой и второй реакций.

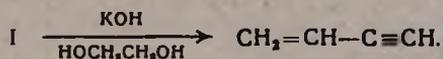
Реакция дегидрохлорирования 1,3-дихлорбутена-2 едким кали проводилась при 150—155° в смеси изоамилового спирта и диизоамилового эфира, взятого для повышения температуры реакционной смеси с одновременной отгонкой воды.

В результате реакции дегидрохлорирования получается почти хроматографически чистый винилацетилен с выходом 71%. При этом образуется также некоторое количество (2,6%) полимерного продукта, по-видимому, в результате частичного образования и полимеризации хлоропрена



что подтверждается анализом полимерного продукта на содержание хлора.

Дегидрохлорирование 1,3-дихлорбутена-2 в винилацетилен проводили также Геннион и сотрудники [7]. Ими реакция проводилась с большим избытком (3,5 раза) порошкообразного едкого кали в *n*-бутилцеллосольве в присутствии этиленгликоля при 165—170°. При этом получается винилацетилен с выходом 60—64%. Объяснение химизма процесса не дается, приводится только общая схема реакции:



Можно полагать, что механизм образования винилацетилена в данном случае идентичен с показанным нами выше механизмом дегидрохлорирования, согласно которому винилацетилен является результатом образования и расщепления соответствующего эфира с бутинильным радикалом.

Получение винилацетилена с 71%-ным выходом дегидрохлорированием 1,3-дихлорбутена-2 под действием порошкообразного едкого кали в смеси изоамилового спирта и диизоамилового эфира является удобным лабораторным способом благодаря своей простоте и доступности исходного 1,3-дихлорбутена-2, являющегося побочным продуктом хлоропренового производства.

## Экспериментальная часть

*Расщепление бутин-2-изоамилового эфира алкогелятом калия.* Реакция проводилась в круглодонной двухтубусной колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, конец которого через хлоркальциевую трубку соединен со змеевиковым приемником, охлаждаемым до  $-25 \div -30^\circ$ . К раствору 31,5 г (0,25 моля) изоамилата калия в 75 г изоамилового спирта, полученному путем отгонки части изоамилового спирта с водой (107,5 г), из первоначального раствора 14 г (0,25 моля) едкого кали в 200 г изоамилового спирта, в течение 7—8 часов при нагревании и перемешивании по каплям прибавлялось 175 г (1,25 моля) бутин-2-изоамилового эфира (т. кип.  $170-171^\circ$  при 680 мм). При  $113-117^\circ$  наблюдалось выделение винилацетилена (образование желтого ацетиленида с раствором Илосвая). Реакция проводилась в температурном интервале  $120-135^\circ$ . После приливания всего количества эфира нагревание и перемешивание продолжалось еще в течение одного часа до прекращения выделения винилацетилена. В змеевике конденсировалось 56,4 г винилацетилена (т. кип.  $4-4,5^\circ$ ). Выход 86,8% теории.

К оставшейся в колбе реакционной массе прибавлялось 50 мл воды. Образовавшийся масляный слой отделялся, водный слой экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к маслу и сушились безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира перегонкой выделено 179,7 г изоамилового спирта с т. кип.  $126-129^\circ$  при 680 мм. Количество изоамилового спирта, полученного в результате расщепления, составляет 82,7 г (75,2%).

Описанным способом подвергались расщеплению бутил-, амил-, гексилбутинилэфиры в соответствующих спиртах. Выход винилацетилена в этих случаях колебался в пределах 75—85% теории.

В другом аналогичном опыте к раствору 14 г (0,25 моля) порошкообразного едкого кали в 100 г изоамилового спирта прибавлялось 140 г (1 моль) бутинилизоамилового эфира. Реакция проводилась в вышеописанной аппаратуре, с той лишь разницей, что реакционная колба присоединялась к обратному холодильнику через насадку Дина-Старка. В змеевике было конденсировано 42,6 г винилацетилена, что составляет 82% теории. Из оставшейся реакционной смеси выделено 166,9 г изоамилового спирта. Выход отщепленного спирта 66,9 г, что составляет 78,6% теории.

*Расщепление бутинилизоамилового эфира моноэтилгликолятом калия.* Опыт проводился по указанному выше общему методу. К раствору 32 г (0,25 моля) моноэтилгликолята калия в 100 г этилцеллосольва прибавлялось 46,2 г (0,33 моля) бутинилизоамилового эфира в течение 2,5 часов. Реакция проводилась при  $125-135^\circ$ . После добавления всего количества эфира нагревание и перемешивание продолжалось около одного часа до прекращения выделения винилацетилена. В змеевике конденсировалось 10,8 г винилацетилена.

(выход 61,1%). Из остатка реакционной смеси выделено 140,1 г трудноразделимой смеси изоамилового спирта и этилцеллосольва. Привес за счет отщепленного изоамилового спирта равен 17,6 г, что составляет 61,3% теории.

*Расщепление бутил-2-илметилового эфира алкоголем калия.* В аппарате вышеописанного опыта обратный холодильник заменялся дефлегматором высотой в 40 см, конец которого был соединен с прямоточным холодильником и приемником. К раствору 31,5 г (0,25 моля) изоамилата калия в 85 г изоамилового спирта при перемешивании и нагревании в течение 5 часов по каплям прибавлялось 63 г (0,75 моля) бутинилметилового эфира (т. кип. 95—96° при 680 мм). При 125° наблюдалось выделение винилацетилена. Далее реакция проводилась при температуре 135—140° (при кипении смеси) с одновременной отгонкой отщепляющегося метилового спирта (70—80°, показание термометра в дефлегматоре). После приливания всего количества эфира нагревание продолжалось еще в течение одного часа до прекращения выделения винилацетилена. В змеевике сконденсировалось 27,4 г винилацетилена, (выход 70,3% теории). Из отгона повторной фракционировкой выделено 16,3 г метилового спирта с т. кип. 62—64° при 680 мм. Выход метилового спирта 68% теории.

В аналогичном опыте взято 14 г (0,25 моля) едкого кали, 150 г изоамилового спирта и 63 г (0,75 моля) бутинилметилового эфира. Реакция проводилась при температуре 126—135° (в дефлагматоре 115°) с одновременной отгонкой отщепляющегося метанола, воды и части изоамилового спирта. Выход винилацетилена 27,0 г (69,3% теории).

Указанным способом подвергались расщеплению этил- и пропил-бутинилэфиры. Выход винилацетилена колебался в пределах 70—80%. Расщепление бутинилпропилового эфира проводилось также без отгонки отщепляющегося пропилового спирта, в сравнительно большом количестве изоамилового спирта.

*Расщепление бутинилизоамилового эфира изоамилатом натрия.* В реакционной колбе помещался раствор алкоголята, полученный из 5,75 г (0,25 г-атома) натрия и 100 г абсолютного изоамилового спирта, и 55 г (0,39 моля) бутинилизоамилового эфира. Смесь при перемешивании нагревалась в течение 7 часов. При 130° наблюдалось выделение винилацетилена, ставшее более интенсивным при 145—150°. В змеевике сконденсировалось 10,8 г винилацетилена (выход 53,2% теории).

Из оставшейся в реакционной колбе массы выделено 117,1 г изоамилового спирта с т. кип. 126—128° при 680 мм. Выход отщепленного спирта (17,1 г) составляет 50,1% теории. Выделено также 15,7 г исходного бутинилизоамилового эфира с т. кип. 170—171° при 680 мм. Выход винилацетилена, считая на прореагировавший эфир, составляет 74,1%.

*Дегидрохлорирование 1,3-дихлорбутена-2.* Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и

капельной воронкой. Колба через стеклянную трубку присоединялась к верхнему концу шарикового холодильника, нижний конец которого был присоединен к широкой трубке (диаметр 10 мм) с двумя боковыми отводами, конец которой снабжен краном. Нижний отвод (на высоте 100 мм от крана) через U-образную трубку присоединен к одному из тубусов реактора. Верхний отвод, припаянный на несколько сантиметров выше нижнего, через хлоркальциевую трубку соединен со змеевиковым приемником, охлаждаемым до  $-25 \div -30^\circ$ .

Смесь 100 мл диизоамилового эфира, 88 г изоамилового спирта и 84 г (1,5 моля) едкого кали нагревалась до начала отгонки изоамилового спирта с водой (температура жидкости в колбе 148—150°). Из капельной воронки по каплям прибавлялось 62,5 г (0,5 моля) дихлорида в течение 2,5 часов. Отгоняющийся изоамиловый спирт, конденсируясь в холодильнике, возвращался в реактор. Из нижней части стеклянной трубки через кран отбиралась конденсированная вода. В змеевике конденсировалось 18,5 г винилацетилена (выход 71,2% теории). Полученный винилацетилен после повторного испарения и конденсации оказался хроматографически чистым (проверка чистоты проводилась на хроматографе ХТ-2М); получен только один пик, соответствующий винилацетилену (время выхода 1,6 минуты). Из реакционной смеси, после обработки водой, выделено 2 г полимерного продукта (2,6%) — результат образования и полимеризации хлоропрена. Анализ показал, содержание хлора в полимере 40,01%, что соответствует хлоропрену (40,1%).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов  
(ВНИИПОЛИМЕР)

Поступило 17 II 1965

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

V. ԲՈՒՄԻՆ-2-ԻԿԱԼԻԿԻՔԻՐՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՃԵՂՈՒՐ և 1,3-ԴԻՔՐՈՐԲՈՒՄԵՆ-2-Ի ՂԵՆԻՍԻՐՈՐՈՐԱԳՈՒՐ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Շ. Լ. ՄԻԶՅՈՅԱՆ, Կ. Ա. ՓԱՓԱԳՅԱՆ և Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ու մ

Ցույց է տրված, որ բուտին-2-իկալիլիթերներին ճեղքման ռեակցիան հնարավոր է իրականացնել կալիումի կամ նատրիումի ալկոհոլատների կատալիտիկ քանակների հետ 110°-ից բարձր եռացող սպիրտների ներկալուծվածք տաքացնելով: Իզոամիլալին սպիրտում կալիումի իզոամիլատ օգտագործելու դեպքում վինիլացետիլենի ելքը հասնում է 85%:

Մշակված է քլորապրենալին արտադրության կողմնակի պրոդուկտ հանդիսացող 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի ղեհիդրոքլորացմամբ վինիլացետիլենի ստացման լաբորատոր եղանակով 1,3-Դիքլորբուտեն-2-ը կալիումի հիդրօքսիդի ալիլցուկի ներկալուծվածք իզոամիլալին սպիրտի և դիիդրամիլալին

Եթե բի խառնուրդում 150—155° տաքացնելիս առաջանում է 71<sup>0</sup> օ ելքով վինիլացետիլեն: Ցույց է տրված, որ սպիրտային հիմքերի ազդեցությամբ 1,3-դիբրոբուտեն-2-ի դեհիդրոբրոման ժամանակ ստացվող վինիլացետիլենն արդյունք է բուտինիլ ռադիկալ պարունակող համապատասխան եթերների առաջացման ու ճեղքման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР, 9, 111 (1948).
2. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, 17, 306 (1964).
3. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Изв. АН АрмССР, 17, 643 (1964).
4. R. A. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 56, 1164 (1934).
5. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. каучук, 4, 16 (1935).
6. Г. М. Мкрян, Изв. АН АрмССР, Ест. науки, 1, 252 (1948).
7. G. F. Hennion, Ch. C. Price, T. F. Meeson, J. Am. Chem. Soc., 76, 5160 (1954).