

Химия винилацетилена

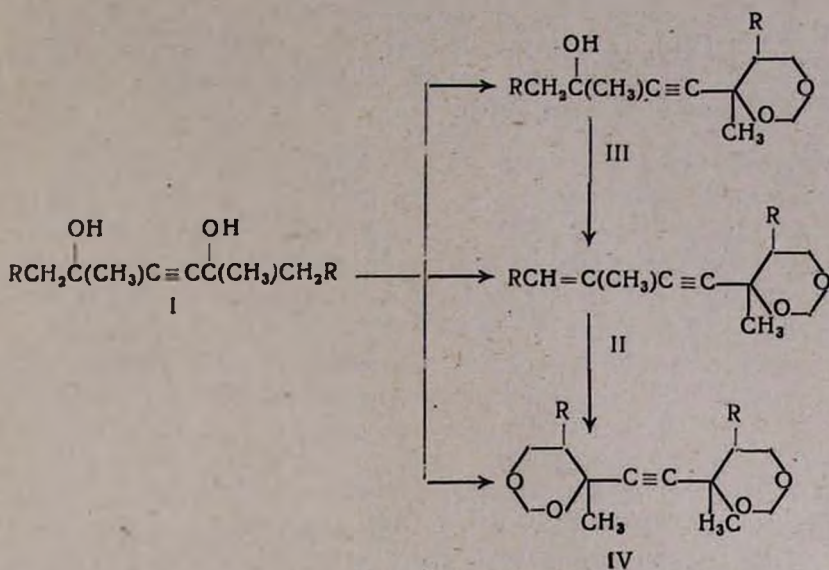
ЛXI. Взаимодействие параформальдегида с третичными ацетиленовыми гликолями в присутствии серной кислоты

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

Показано, что третичные ацетиленовые гликоли вступают в реакцию конденсации с формальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 6 часов, с образованием *м*-диоксановых соединений. При более длительном опыте основными продуктами реакции являются бис-*м*-диоксаны. Рассмотрен химизм образования этих соединений.

В предыдущих работах нашей лаборатории было показано, что винилацетиленовые спирты [1], ацетиленовые [2] и диацетиленовые [3] гликоли легко подвергаются дегидратации в присутствии разных катионитов в Н-форме с образованием соответствующих диеновых углеводородов. Было показано также, что винилацетиленовые карбинолы вступают в реакцию конденсации с 40%-ным формалином или сухим параформальдегидом в присутствии катионитов в Н-форме при 70—80°. При этом, с хорошими выходами получены *м*-диоксановые соединения винилацетиленового ряда [4].

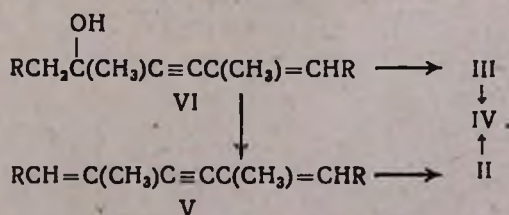
В настоящей работе приводятся результаты, полученные при изучении взаимодействия параформальдегида с третичными ацетиленовыми гликолями в присутствии серной кислоты. Показано, что при проведении этой реакции в присутствии катионитов выход ожидаемых продуктов очень мал. Однако реакция протекает хорошо в растворе серной кислоты. 2,5-Диметилгексин-3-диол-2,5 и 3,6-диметилоктин-4-диол-3,6 вступают в реакцию конденсации с формальдегидом в растворе 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 5—6 часов. В случае гликоля (I, R=H) основным продуктом реакции является *м*-диоксан (III), а *м*-диоксаны (II) и (IV) образуются с небольшим выходом.



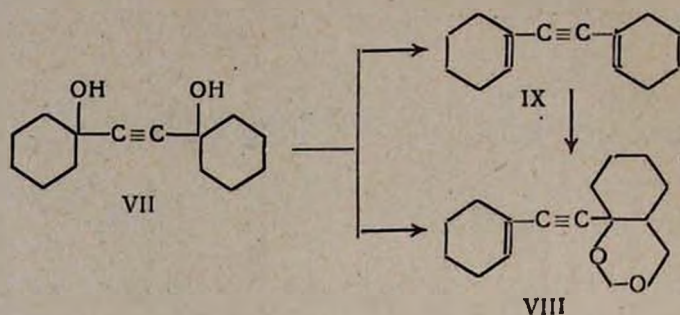
При проведении реакции в течение 12 часов в продуктах реакции увеличивается выход *m*-диоксанов (III) и (IV), а продукт (II) не образуется.

Конденсация формальдегида с *m*-диоксаном (III) в условиях эксперимента приводит к получению *m*-диоксанов (II) и (IV). В случае гликоля (I, R=CH₃), наряду с основными продуктами реакции (II, III, IV, R=CH₃), образуются также в небольшом количестве диенин (V, R=CH₃) и винилацетиленовый спирт (VI, R=CH₃). При проведении реакции в течение 12 часов в продуктах реакции увеличивается выход *m*-диоксанов (II) и (IV), а продукт (III) не образуется.

Отдельным экспериментом показано, что при конденсации формальдегида в вышеописанных условиях с продуктами (II, R=CH₃, H), (III, R=H, CH₃), диенинами (V, R=H, CH₃) (при большей продолжительности опыта) и со спиртами (VI, R=H, CH₃) в основном получают ацетиленовые бис-*m*-диоксаны (IV, R=H, CH₃). Однако в случае спирта (VI, R=CH₃), наряду с продуктами (III, R=CH₃) и (IV, R=CH₃), в небольшом количестве образуется также диенин (V, R=CH₃). Последний, в свою очередь, в условиях эксперимента вступает в реакцию с формальдегидом и дает в основном продукт (IV, R=CH₃) и в небольшом количестве винилацетиленовый *m*-диоксан (II, R=CH₃):

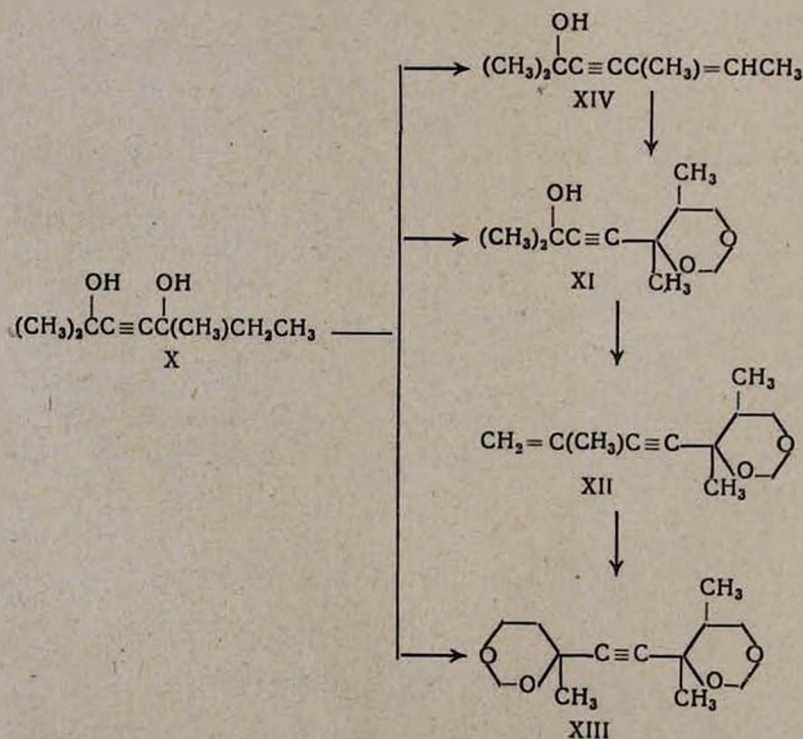


Реакция протекает аналогичным образом с алициклическими гликолями (VII). При этом получают в основном *m*-диоксан (VIII) и в небольшом количестве диенин (IX). Последний в условиях эксперимента дает *m*-диоксан (VIII):



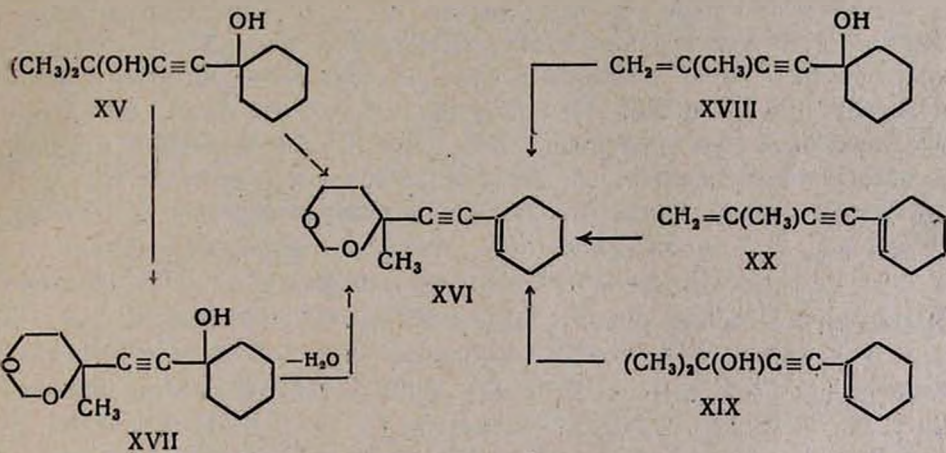
Все попытки, получить бис-*m*-диоксановое соединение из диенина (IX) и моно-*m*-диоксана (VIII), остались безуспешными.

Несимметричный гликоль (X) реагирует с формальдегидом таким образом, что приводит к образованию в основном ацетиленового спиртодиоксана (XI) и в небольшом количестве енинового карбинола (XIV). Последний, реагируя с формальдегидом, образует продукт (XII). При более длительном времени (12 часов) конденсация гликоля (X) приводит к образованию смеси *m*-диоксанов (XI) и (XIII). *m*-Диоксан (XII) в аналогичных условиях дает бис-*m*-диоксан (XIII):



В ИК-спектре соединения (XI) найдены характерные частоты ацетиленовой связи в области 2196 см^{-1} , гидроксильной группы в областях $3415\text{--}3423 \text{ см}^{-1}$ и *m*-диоксанового кольца в областях $1015\text{--}1040 \text{ см}^{-1}$ и 1250 см^{-1} . Для окончательного доказательства строения *m*-диоксанового спирта (XI) последний был подвергнут дегидратации с помощью катионита КУ— H^+ . При этом получен 4,5-диметил-4-изопропенилэтинил-*m*-диоксан (XII). В ИК-спектре последнего обнаружены частоты, характерные для изопропенильной группы в области 3086 см^{-1} , и деформационное колебание в области 898 см^{-1} , а также валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ связи (1634 см^{-1}) и дизамещенного ацетилена (2196 см^{-1}). Снижение последних двух от нормальных значений частот свидетельствует о сопряженности винильной группы с ацетиленом, что подтверждает принятую структуру (XI).

Аналогичным образом протекает реакция с несимметричным гликолем (XV). При этом образуются *m*-диоксаны (XVI) и (XVII) и в небольшом количестве смесь ениновых карбинолов (XVIII) и (XIX). При более длительном взаимодействии (14 часов) гликоль (XV) дает только *m*-диоксан (XVI):



Путем дегидратации *m*-диоксана (XVII) с помощью катионита КУ— H^+ получен 4-метил 4- Δ^1 -циклогексенилэтинил-*m*-диоксан (XVI), в ИК спектрах которого найдены частоты сопряженной двойной связи в области 1622 см^{-1} , ацетиленовой при 2205 см^{-1} и *m*-диоксанового кольца при 1065 см^{-1} и 1250 см^{-1} , что подтверждают приписываемые им строения (XVI), (XVII).

Отдельными опытами показано, что в условиях эксперимента *m*-диоксановый спирт (XVII), винилацетиленовые спирты (XVIII) и (XIX) (выделенные хроматографически из их смеси [5]) и диенин (XX) реагируют с формальдегидом с образованием только винилацетиленового *m*-диоксана (XVI). Установлено, что при этом во всех опытах бис-*m*-диоксанового продукта не образуется, т. е. вторая ви-

нильная группа в этих условиях не вступает в реакцию конденсации с формальдегидом.

Как видно из вышеприведенных данных, эта реакция, по всей вероятности, протекает путем неполной дегидратации гликолей с образованием соответствующих еиноновых спиртов. Последние вступают в реакцию Принса по винильной группе и дают соответствующие ацетиленовые спиртодиоксаны, путем дегидратации которых в условиях реакции получаются винилацетиленовые диоксаны. Ацетиленовые бис-*м*-диоксаны, по-видимому, получаются из винилацетиленовых *м*-диоксанов аналогичным образом.

Не исключено также, что в начале реакции гликоли подвергаются полной или частичной дегидратации с образованием соответствующих винилацетиленовых спиртов (VI) и диенинов (V). Затем они вступают в реакцию конденсации с формальдегидом и дают ожидаемые моно- и бис- *м*-диоксановые соединения ацетиленового и винилацетиленового рядов.

Экспериментальная часть

Взаимодействие формальдегида с 2,5-диметилгексин-3-диолом-2,5. а. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещено 30 г 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, 40 г 40%-ной серной кислоты и 32 г формальдегида. Смесь перемешивалась при 65–70° в течение 6 часов. Затем реакционная смесь экстрагирована эфиром и экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено: I фракция — 2 г (5,7%) 4-метил-4-изопропенилэтинил-*м*-диоксана (II, R=H), т. кип. 87–88° при 10 мм, p_D^{20} 1,4770. Найдено %: С 71,96; Н 8,62, $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 72,29; Н 8,43.

II фракция — 18 г (46,3%) 4-метил-4-(3'-метил-3'-оксибутин-1'-ил)-*м*-диоксана (III, R=H), т. кип. 123° при 10 мм; p_D^{20} 1,4665. Найдено %: С 65,45; Н 9,16. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 65,21; Н 8,69.

III фракция — 2 г (4,2%) бис-4-метил-4-*м*-диоксанилацетилен (IV, R=H), т. пл. 55–56°, т. кип. 135° при 10 мм; p_D^{20} 1,4820. Найдено %: С 63,75; Н 8,12. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,96.

б. Из 30 г гликоля (I, R=H) и 32 г формальдегида в растворе 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 12 часов, аналогично вышеописанному, получено 5 г (12,8%) (III, R=H), т. кип. 123° при 10 мм; p_D^{20} 1,4665 и 11 г (23%) (IV, R=H), т. кип. 135° при 10 мм; p_D^{20} 1,4820.

Конденсация формальдегида с ацетиленовым спиртом (III, R=H). Из 10 г (III, R=H) и 10 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты получено: 1,2 г (13,3%) (II, R=H), т. кип. 88° при 10 мм; p_D^{20} 1,4765 и 4,7 г (38,3%) (IV, R=H), т. кип. 135° при 10 мм; p_D^{20} 1,4820.

Конденсация формальдегида с 4-метил-4-изопропенилэтинил-м-диоксаном (II, R=H). Из 10 г (II, R=H) и 10 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты получено 2 г исходного продукта, т. кип. 87—88° при 10 мм; n_D^{20} 1,4770 и 4,7 г (34,5%) ацетиленового диоксана (IV, R=H), т. пл. 55—56°, т. кип. 135° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820.

Взаимодействие формальдегида с 3,6-диметилоттин-4-диолом-3,6 (I, R=CH₃). а. Из 10 г гликоля, 20 г 40%-ной серной кислоты и 15 г формальдегида при 70° в течение 4 часов, аналогично вышеописанному, получено: I фракция — 1 г (12,7%) 3,6-диметилоттадиен-2,6-ина-4, т. кип. 60° при 10 мм; n_D^{20} 1,4970 [5].

II фракция — 5,9 г (51,75%) 4,5-диметил-4-(3'-метилпентен-3'-ин-1'-ил)-м-диоксана (II, R=CH₃), т. кип. 112—113° при 10 мм; n_D^{20} 1,4810. Найдено %: С 74,55; Н 9,26. C₁₃H₁₈O₂. Вычислено %: С 74,32; Н 9,28.

III фракция — 2,8 г (22,4%) 4,5-диметил-4-(3'-метил-3'-оксипентин-1'-ил)-м-диоксана (III, R=CH₃), т. кип. 134—136° при 10 мм; n_D^{20} 1,4770. Найдено %: С 67,82; Н 9,33. C₁₂H₂₀O₃. Вычислено %: С 67,45; Н 9,00 и IV фракция — 1,3 г (8,7%) бис-м-диоксана (IV, R=CH₃), т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4795. Найдено %: С 66,49; Н 8,66. C₁₄H₂₂O₄. Вычислено %: С 66,14; Н 8,66.

б. Из 10 г (I, R=CH₃) и 15 г формальдегида и раствора 20 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 12 часов получено 2,7 г (23,6%) (II, R=CH₃), т. кип. 112° при 10 мм; n_D^{20} 1,4815 и 6,7 г (44,8%) бис-м-диоксана (IV, R=CH₃), т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4795.

Конденсация формальдегида с 4,5-диметил-4-(3'-метилпентен-3'-ин-1'-ил)-м-диоксаном (II, R=CH₃). Из 14 г (II, R=CH₃) и 20 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты получено 3 г исходного продукта, т. кип. 112—113° при 10 мм; n_D^{20} 1,4810 и 9,5 г (51,8%) бис-м-диоксана (IV, R=CH₃), т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4795.

Конденсация формальдегида с 3,6-диметилоттен-6-ин-4-олом-3 (VI, R=CH₃). Из 10 г карбинола и 10 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты получено: 0,5 г (5,7%) диенина (V, R=CH₃), т. кип. 60° при 10 мм; n_D^{20} 1,4970 [5], 6,8 г (53,3%) (II, R=CH₃), т. кип. 112° при 10 мм; n_D^{20} 1,4815 и 1,3 г (7,8%) бис-м-диоксана (IV, R=CH₃) т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4785.

Конденсация формальдегида с 3,6-диметилоттадиен-2,6-ином-4 (V, R=CH₃). Из 13 г (V, R=CH₃) и 20 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 14 часов получено: 3 г (15,9%) (II, R=CH₃), т. кип. 113° при 10 мм; n_D^{20} 1,4810 и 10,5 г (42,6%) (IV, R=CH₃), т. кип. 155° при 10 мм; n_D^{20} 1,4790.

Конденсация формальдегида с 2,5-диметилгексен-5-ол-2-ином-3 (VI, R=H). Из 22 г (VI, R=H) и 12 г формальдегида в растворе 40 г

40%-ной серной кислоты получено: 3 г исходного продукта, т. кип. 64—65° при 10 мм; n_D^{20} 1,4730 [5], 2,5 г (8,5%) *м*-диоксана (II, R=H), т. кип. 88° при 10 мм; n_D^{20} 1,4775 и 14,5 г (44,4%) *м*-диоксана (III, R=H), т. кип. 122—123 при 10 мм; n_D^{20} 1,4670.

Конденсация формальдегида с 2,5-диметилгексадиен-1,5-ином-3 (V, R=H). Из 30 г диенина (V, R=H) и 40 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 12 часов получено 2 г (4,3%) *м*-диоксана (II, R=H), т. кип. 88—89° при 10 мм; n_D^{20} 1,4775 и 38 г (59,4%) бис-*м*-диоксана (IV, R=H), т. кип. 135° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820.

Взаимодействие формальдегида с 1,4-биспентаметиленбутиндиолом-1,4 (VII). Из 20 г гликоля (VII) и 20 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 8 часов получено 1,3 г (7,7%) бис- Δ^1 -циклогексенилацетилен (IX), т. кип. 117° при 1 мм; n_D^{20} 1,5550 [5] и 10,7 г (48,3%) *м*-диоксана (VIII), т. кип. 135° при 1 мм; n_D^{20} 1,5335. Найдено %: С 77,82; Н 9,17. $C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 78,05; Н 8,90.

Конденсация формальдегида с диенином (IX). Из 20 г диенина и 15 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 8 часов получено 4 г исходного продукта, т. кип. 118—119° при 1 мм; n_D^{20} 1,5570 [5] и 9,1 г (34,4%) *м*-диоксана (VIII), т. кип. 135° при 1 мм; n_D^{20} 1,5335.

Конденсация формальдегида с м-диоксаном (VIII). Из 10 г *м*-диоксана и 6 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 6 часов получено обратно 9 г исходного вещества.

Взаимодействие формальдегида с 2,5-диметилгептин-3-диолом-2,5 (X). а. Из 9 г гликоля и 10 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты получено 0,5 г (6,3%) известного карбинола 2,5-диметилгептен-5-ин-3-ол-2 (XIV), т. кип. 78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4740 [5] и 5,3 г (46,40%) 4,5-диметил-4-[3'-метил-3'-оксибутин-1'-ил]-*м*-диоксана (XI), т. кип. 132° при 10 мм; n_D^{20} 1,4765. Найдено %: С 66,77; Н 9,40. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 9,10.

б. Из 10 г гликоля (X) и 12 г формальдегида в растворе 20 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 12 часов получено 2,3 г (18,1%) *м*-диоксана (XI), т. кип. 132° при 10 мм; n_D^{20} 1,4765 и 4,8 г (31,1%) *м*-диоксана (XIII), т. кип. 145° при 10 мм; n_D^{20} 1,4790. Найдено %: С 65,02; Н 8,40. $C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 65,00; Н 8,33.

Дегидратация м-диоксана (XI) [1,2]. Из: 5 г (XI) и 5 г катионита КУ—1Н⁺ в 20 мл бензола при 70° в течение 6 часов получено 3,3 г (72,7%) *м*-диоксана (XII), т. кип. 94—95° при 10 мм; n_D^{20} 1,4800. Найдено %: С 73,75; Н 8,92. $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,33; Н 8,88.

Конденсация формальдегида с 4,5-диметил-4-изопропенилэтил-м-диоксаном (XII). Из 4 г *м*-диоксана и 4 г формальдегида

в растворе 10 г 40%-ной серной кислоты получено 1,8 г (33,8%) бис-*м*-диоксана (XIII), т. кип. 145° при 10 мм; n_D^{20} 1,4790.

Конденсация формальдегида с 2,5-диметилгептен-5-ин-3-олом-2 (XIV). Из 10 г карбинола и 10 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты получено 0,5 г исходного карбинола, т. кип. 78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4740 [5] и 8,2 г (57,2%) *м*-диоксана (XI), т. кип. 132° при 10 мм; n_D^{20} 1,4760.

Взаимодействие формальдегида с 2-метил-5-пентаметиленпентин-3-диолом-2,5 (XV). а. Из 19 г гликоля и 25 г формальдегида в растворе 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 4 часов получено 1,5 г (8,8%) смеси известных ениновых карбинолов (XVIII) и (XIX) [5], 6 г (28%) 4-метил-4- Δ' -циклогексенэтинил-*м*-диоксана (XVI), т. кип. 137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010. Найдено %: С 74,95; Н 9,00. $C_{13}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 75,53; Н 8,73 и 8,5 г (36,3%) 1-(4'-метил-*м*-диоксан-4'-этинил)-циклогексан-1-ола (XVII), т. кип. 157° при 10 мм; n_D^{20} 1,4980. Найдено %: С 69,48; Н 9,18. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 69,64; Н 8,92.

б. Из 15 г гликоля (XV) и 20 г формальдегида в 40 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 14 часов получено 4,8 г (28%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 136–137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5015 и 8 г смолы.

*Конденсация формальдегида с 1-[4'-метил-*м*-диоксан-4'-этинил]циклогексан-1-олом (XVII)*. Из 5 г *л*-диоксана (XVII) и 6 г формальдегида в растворе 10 г 40%-ной серной кислоты при 70° в течение 6 часов получено 2,1 г (45,6%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 136° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010.

Конденсация формальдегида с диметил- Δ^1 -циклогексенилэтинилкарбинолом (XIX). Из 4,5 г очищенного хроматографическим методом карбинола (XIX), 20 г 40%-ной серной кислоты и 5 г формальдегида при 70° в течение 6 часов получено 0,7 г (17,5%) диенина (XX), т. кип. 60–61° при 1 мм; n_D^{20} 1,5270 [5], 0,6 г исходного карбинола, т. кип. 79–80° при 1 мм; n_D^{20} 1,5090 [5] и 2,2 г (38,9%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010.

Конденсация формальдегида с 1-изопропенилэтинилциклогексан-1-олом (XVIII). Из 5,4 г очищенного хроматографическим методом карбинола [5], 20 г 40%-ной серной кислоты и 6 г формальдегида получено 2,4 г смеси диенина и исходного карбинола и 1,7 г (25%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010.

Конденсация формальдегида с изопропенил- Δ^1 -циклогексенил-ацетиленом (XX). Из 10 г диенина (XX) [5] и 18 г формальдегида в 20 г 40%-ной серной кислоты при 75° в течение 10 часов получено 9,2 г (65,2%) *м*-диоксана (XVI), т. кип. 137° при 10 мм; n_D^{20} 1,5010.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXI. Պարաֆորմալդեհիդի փոխազդեցությունը երրորդային ացետիլենային գլիկոլների հետ ձմբակաճ թրվի ցերկայությամբ

Ս. Հ. Վարգանյան, Ս. Կ. Փիրենյան և Ռ. Վ. Թոմմաջյան

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ացետիլենային գլիկոլները կատրոնիտների ներկայությամբ շատ ցածր ելքերով տալիս են համապատասխան մ-դիօքսաններ, մինչդեռ 40%⁰-անոց ծծմբական թթվի օգնությամբ թե՛ ացետիլենային գլիկոլները, և թե՛ նրանցից ստացված դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններն ու վինիլացետիլենային կարբինոլները չոր պարաֆորմի հետ 65—70°-ում 4—14 ժամ տաքացնելիս 55—65%⁰ ելքով առաջացնում են համապատասխան մ-դիօքսաններ և մ-դի-դիօքսաններ: Ստացված մ-դիօքսանային միացություններից նրանք, որոնք մոլեկուլում պարունակում են երրորդային հիդրօքսիլ խումբ կամ տեղակալված կրկնակի կապ, նույնպես ենթարկվում են կոնդենսման, սալով ացետիլենային շարքի մ-դիօքսանային միացություններ:

Ներկա աշխատանքում բերված են պարաֆորմի հետ մի շարք ացետիլենային գլիկոլների և նրանցից ստացված վինիլացետիլենային կարբինոլների և դիվինիլացետիլենային ածխաջրածինների կոնդենսման արդյունքները և ցուլց է տրված, որ պարաֆորմը միանում է ոչ թե ուղղակի գլիկոլներին, այլ շուր պոկելով նրանցից ստացված միջանկյալ միացություններին, նույն ժամանակ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 513 (1964).
2. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 175 (1965).
3. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 126 (1965).
4. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 672 (1964).
5. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 19, 711 (1966).