ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 9, 1966

УДК 542.936+546.226-325+547.424.23

Химия винилацетилена

LXV. Дегидратация симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей в соответствующие винилацетиленовые спирты и диениновые углеводороды с помощью серной кислоты

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

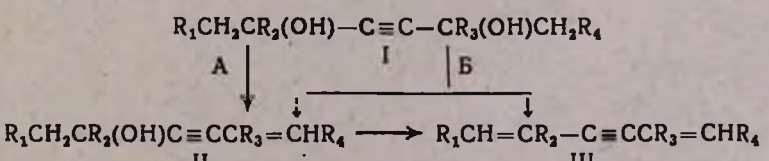
Подобраны оптимальные условия дегидратации симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей (I) в винилацетиленовые карбинолы (II).

Известно, что винилацетиленовые спирты [1], симметричные и несимметричные ацетиленовые гликоли [2] и третичные диацетиленовые гликоли [3] дегидратируются при нагревании с разными дегидратирующими агентами. В случае дегидратации тетраметилбутиндиола было установлено, что наряду с основным продуктом реакции — 2,5-диметилгексадиен-1,5-ином-3 — образуется также продукт односторонней дегидратации 2,5-диметилгексен-1-ин-3-ол-5 [4].

Ранее нами было показано [3], что дегидратация диацетиленового гликоля 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 с помощью катионита КУ—$1H^+$ в растворе бензола или толуола приводит к получению смеси 2,7-диметилоктен-1-диин-3,5-ола-7 и 2,7-диметилоктадиен-1,7-диина-3,5. В присутствии серной кислоты основным продуктом реакции является винилацетиленовый карбинол.

В настоящей работе показано, что симметричные и несимметричные ацетиленовые гликоли (I) также подвергаются дегидратации в присутствии серной кислоты с образованием смеси винилацетиленовых карбинолов (II) и диениновых углеводородов (III).

Реакция дегидратации ацетиленовых гликолей (I) может протекать путем первоначального отщепления одной молекулы воды с образованием винилацетиленовых спиртов (II) и последующей дегидратации последних, с образованием дивинилацетиленовых углеводородов (III), по схеме А. Не исключено также протекание дегидратации гликоля (I) по схеме Б.



где: а. $R_1=R_4=H$, $R_2=R_3=CH_3$; б. $R_1=H$, $R_2=R_3=R_4=CH_3$;
в. $R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$; г. $R_1=H$, $R_2=CH_3$, R_3 и $R_4=-(CH_2)_4-$;
д. R_1 и $R_2=R_3$ и $R_4=-(CH_2)_4-$.

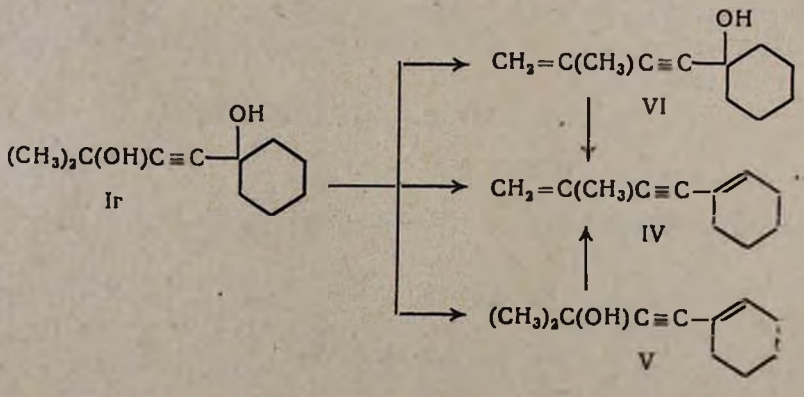
Как видно из данных таблицы, при большей продолжительности реакции углеводороды (III) получаются в большем количестве, чем спирты (II), а с уменьшением продолжительности реакции количество спирта (II) в смеси увеличивается. При сравнительно низкой температуре (50°) и при нагревании в течение одного часа большая часть гликоля возвращается обратно; при этом спирта образуется больше диенина; при нагревании же в течение 6 часов спирт и диенин образуются в почти равных количествах. Из вышеизложенного следует, что реакция дегидратации ацетиленовых гликолей протекает, по-видимому, по схеме А.

Установлено, что в зависимости от строения исходного гликоля, количества и концентрации серной кислоты, температуры реакции и продолжительности опыта соотношение диенинов (III) и ениновых спиртов (II) строго меняется. В случае гликоля (Iа) дегидратация с продолжительностью опыта 8 часов приводит к получению диенина (III) с выходом 50—55% и спирта (II) с выходом 40—42%. При менее длительном нагревании (2—5 часов) в тех же условиях в смеси продуктов реакции диенин (III) составляет 5—18%, а карбинол (II) 53—58%. При дегидратации гликоля (Iб) с продолжительностью опыта 1 час выход соответствующего карбинола (II) составляет 63—65%, а диенина (III) — 14—15%. При более длительном времени опыта (3—4 часа) оба соединения получаются почти в равных количествах. Интересно отметить, что при дегидратации этого гликоля отщепление первой молекулы воды происходит исключительно за счет этильного радикала, с образованием спирта (IIб).

В ИК-спектре спирта (IIб) найдены: частота, характерная для сопряженной тройной связи, в области 2162 $см^{-1}$, частота сопряженной двойной связи в области 1615 $см^{-1}$, гидроксильной группы в областях 3423 $см^{-1}$, 3388 $см^{-1}$. Частота, характерная для изопропенильной группы, не обнаружена.

В случае дегидратации симметричного гликоля (Iв) соответствующий карбинол (II) получается с выходом 47%.

При дегидратации гликоля (Iг) наряду с диенином (IV), (5—20%), получается смесь двух изомерных карбинолов (V) и (VI) (45—60%) в соотношении 2 : 1:



Гликоль I	К-во в г	К-во 40% H_2SO_4 в г	Т-ра реакции в °С	Продолжит. в часах	Полученный продукт		Т. кип. в °С/мм
					II и III в г	выход в %	
Iа	30	40	70	8	IIIа 12 IIа 11	53,5 42	46/40 65/10
Iа	30	40	70	6	IIIа 4 IIа 14	17,8 53,4	—
Iа	30	40	70	2	Iа 3,3 IIIа 0,8 IIа 15	— 3,6 57,2	—
Iб	15	20	70	3	IIIб 3,9 IIб 3,7	33,8 27,8	65/40 76/10
Iб	15	20	70	1	IIIб 2,9 IIб 5,4	25,1 40,5	—
Iб	15	40	70	1	IIIб 1,7 IIб 8,3	14,8 62,5	—
Iв	15	40	70	1,5	IIIв 7,5 IIв* 3,2	63,5 23,8	60/10 85—86/10
Iв	15	40	50	1	IIIв 1,7 IIв 3,4 Iв 9	14,4 25,3 —	—
Iв	14	40	50	6	IIIв 5,1 IIв 5,9	46,2 47,1	—
Iг	15	40	70	2	IV 2 V 5,5 VI 2,6	16,6 40,7 19,3	61/1 79—80/1 т. пл. 57—58
Iд	10	40	15 мин 90 45 „ 70	1	IIIд 6,3	75,2	118/1
Iд	20	40	1 час 90 1 час 70	2	IIIд 13,7	81,8	—

* В литературе указано т. кип. 117—120 при 15 *мм*; n_D^{25} 1,4611 [8].

Таблица

n_D^{20}	Молекулярная формула	Анализ в %				Ссылка на литературу
		C		H		
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1,4860	C_8H_{10}	—	—	—	—	[2]
1,4730	$C_8H_{12}O$					[4]
—		—	—	—	—	
—	$C_8H_{14}O_2$	—	—	—	—	
1,4910	C_9H_{12}					[2]
1,4750	$C_9H_{14}O$	78,27	78,26	10,18	10,14	
—		—	—	—	—	
—		—	—	—	—	
1,4970	$C_{10}H_{14}$	—	—	—	—	[2]
1,4790	$C_{10}H_{16}O$					[8]
—		—	—	—	—	—
—	$C_{10}H_{18}O_2$	79,18	78,94	10,27	10,52	—
1,5285	$C_{11}H_{14}$	—	—	—	—	[2]
1,5090	$C_{11}H_{16}O$					[9]
—	$C_{11}H_{16}O$					[7]
1,5565	$C_{14}H_{18}$	—	—	—	—	[2]
—		—	—	—	—	—

Смесь карбинолов (V) и (VI) разделена и очищена методом тонкослойной хроматографии на пластинке (13 × 18 *см*) с использованием Al_2O_3 (фракция 0,25 меш, II степени активности) в качестве абсорбента и смеси бензол-эфир (5 : 1) в качестве растворителя (соединение (VI) $R_{F_1} = 0{,}61$, соединение (V) $R_{F_2} = 0{,}77$). Очищенные таким образом фракции подвергнуты спектральному анализу. В ИК-спектре карбинола (V) найдены частоты, характерные для сопряженной тройной связи в области 2187 $см^{-1}$, для сопряженной двойной связи в области 1613 $см^{-1}$ и для гидроксильной группы в областях 3415 $см^{-1}$ и 3369 $см^{-1}$. Частота, характерная для изопропенильной группы, не обнаружена. Строение карбинола (V) доказано также путем расщепления в ацетон и циклогексенилацетилен. Ацетон идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 128°) [5]. Константы Δ'-циклогексенилацетилена хорошо совпали с литературными данными [6].

Карбинол (VI) — кристаллическое вещество с т. пл. 57—58° [7]. В ИК-спектре карбинола (VI) обнаружены частоты, характерные для сопряженной тройной связи в области 2187 $см^{-1}$, для сопряженной двойной связи в области 1615 $см^{-1}$, для гидроксильной группы в областях 3280, 3343 $см^{-1}$ и изопропенильной группы в области 3093 $см^{-1}$.

Дегидратация гликоля (Iд), независимо от условий реакции, приводит почти исключительно к соответствующему диенину (IIIд) с выходом 75—82%.

Все вышеописанные карбинолы (II) дегидратируются в соответствующие диенины (III) в присутствии 40%-ной серной кислоты или разных катионитов в H^+-форме [1—3].

Экспериментальная часть

Дегидратация третичных симметричных и несимметричных гликолей проводилась следующим образом: в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещались гликоль (I) и 40%-ная серная кислота, и смесь при перемешивании нагревалась до требуемой температуры (см. таблицу). По окончании реакции масляный слой отделялся, водный нейтрализовался поташом и также экстрагировался эфиром. Эфирные экстракты соединялись, нейтрализовались раствором соды, промывались водой, высушивались сульфатом магния, и после удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений, выходы, а также условия реакции приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 17 VI 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXV. Սիմետրիկ և ոչսիմետրիկ ացետիլենային գլիկոլների դեհիդրատացումը համապատասխան վինիլացետիլենային սպիրտների և դիենային ածխաջրածինների ծծմբական բթվի օգնությամբ

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրենյան և Ռ. Վ. Թոքմաջյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներից մեկում պարզված է, որ դիացետիլենային գլիկոլները, կախված ռեակցիայի պայմաններից, կատիոնիտների կամ ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են դեհիդրատացման, առաջացնելով համապատասխան վինիլդիացետիլենային կարբինոլների և դիվինիլդիացետիլենային ածխաջրածինների խառնուրդ։

Ներկա աշխատանքում պարզված է, որ ացետիլենային սիմետրիկ և ոչսիմետրիկ գլիկոլները 40%-նոց ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս առաջացնում են ենթինային կարբինոլների և դիենինային ածխաջրածինների խառնուրդ։ Ցույց է տրված, որ կախված ելանյութ գլիկոլից, թթվի քանակից և կոնցենտրացիայից, ռեակցիայի ջերմաստիճանից և փորձի տևողությունից, դեհիդրատացումը հնարավոր է հիմնականում ուղղել համապատասխան վինիլացետիլենային կարբինոլների ստացման ուղղությամբ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 513 (1964).
2. *С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 175 (1965).
3. *С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 126 (1965).
4. *G. Dupont,* Ann. chim. et phys., **30**, 513 (1913).
5. *Н. Хейльброн, Г. М. Бэнбери,* Словарь орг. соед., Москва, ИЛ, 1949, стр. 13.
6. *J. C. Hamlet, H. B. Henbest, E. R. H. Jones,* J. Chem. Soc. 1951, 2652.
7. *И. Н. Назаров,* Изв. АН СССР, ОМЕН, серия хим. № 3, 683 (1938).
8. *A. F. Thomson, Jr., Ch. Margnetti,* J. Am. Chem. Soc., 64, 573 (1942).
9. *С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959).