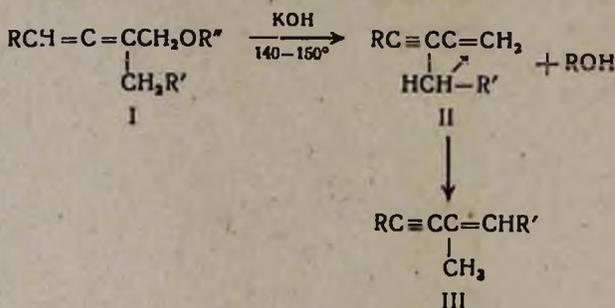


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.373+547.316.4

ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ  
 УГЛЕВОДОРОДОВ

При изучении реакции 1,4-расщепления 1-алкокси-2-алкилалкадиенов-2,3 (I) действием едкого кали при 140—150° нами впервые наблюдается прототропная изомеризация винилацетиленовых углеводородов II, вследствие которой происходит перемещение концевой двойной связи в основную цепь с образованием более замещенных ениновых углеводородов III:



R', R'' = алкил, R = H или алкил

Согласно принятому механизму [1, 2], при 1,4-расщеплении эфиров I должен был образоваться только II. Однако вследствие изомеризации II в условиях реакции большей частью превращается в смесь *цис*- и *транс*-изомеров III.

Так, например, расщепление 1-этоксиди-2-этилпентадиена-2,3 приводит к образованию смеси изомерных углеводородов общей формулы C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> с. т. кип. 105—110° при 680 мм. Согласно ГЖХ, смесь состоит из 18,1% 2-этилпентен-1-ина-3, 15,5% *цис*- и 61,5% *транс*-3-метилгексен-2-инов-4.

В ИК спектре смеси найдены полосы поглощения при 3060, 3022, 1670, (—HC=C<), 3096, 900, 814 (>C=CH<sub>2</sub>), 2222 см<sup>-1</sup> (—C≡C—). Строение углеводородов, находящихся в смеси, доказано также сравнением с эталонными образцами.

Аналогичные результаты получены и при расщеплении этил-2-пропилгексадиен-2,3-илового, метил- и пропил-2-бутилгептадиен-2,3-иловых эфиров.

При расщеплении 4-метокси-3-этилбутадиена-1,2 нагреванием с едким кали при 120° (с отгонкой продуктов реакции из реакционной среды) получен только 2-этилбутен-1-ин-3 с выходом 70%. По-видимому, из-за сравнительно низкой температуры реакции в данном случае изомеризация 2-этилбутен-1-ина-3 не происходила. Нам удалось нагреванием с едким кали в дибутиловом эфире в запаянной ампуле при 140° в течение 4 часов 2-этилбутен-1-ин-3 частично (35%) изомеризовать в смесь *цис*- и *транс*-изомеров 3-метилпентен-2-ина-4. Строение углеводородов смеси доказано данными ИК спектров и сравнением с известными образцами [3] методом ГЖХ.

Получение 2-этилбутен-1-ина-3 в индивидуальном виде и его изомеризация при более высокой температуре еще раз подтверждает образование ениновых углеводородов III в результате изомеризации II в условиях реакции расщепления.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капелян, Ш. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 20, 701 (1967).
2. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капелян, А. В. Арутюнян, ЖОрХ (в печати).
3. J. C. Traynard, Bull. soc. chim. France, 1962, 19.

Э. Е. КАПЕЛЯН,  
Э. С. ВОСКАНЯН,  
Г. М. МКРЯН

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