

УДК 542.91 + 547.372 + 542.934 + 541.124 + 547.314.2

## СИНТЕЗ И ГИДРАТАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ЭТИНИЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ЭФИРОВ ОКСИАЦЕТОНА

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и В. Ф. КУЧЕРОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1973

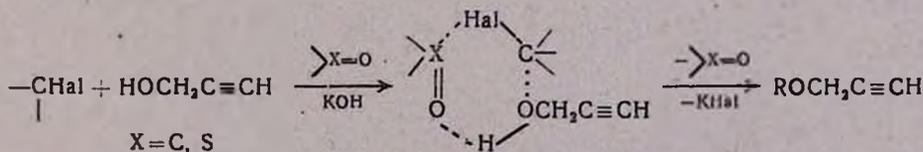
На основе синтеза и гидратации пропаргильовых эфиров предложен удобный метод получения разнообразных эфиров оксиацетона. Этинилизацией последних получены разнообразные ацетиленовые и винилацетиленовые карбинолы с эфирной группировкой в  $\alpha$ -положении.

Табл. 4, библиограф. ссылок 9.

Алкоксиацетоны являются малодоступными продуктами. Наиболее простым методом их синтеза является гидратация простых эфиров пропаргильового спирта, но ввиду определенной трудности получения последних их применение в органическом синтезе довольно ограничено. Пропаргильовый спирт поддается прямому алкилированию лишь при применении диметил-, диэтил-, и дибутилсульфатов [3] в качестве алкилирующих агентов. Остальные методы получения пропаргильовых эфиров являются непрямыми [2,4,5,6].

Цель настоящей работы — разработка простого и удобного метода синтеза пропаргильовых эфиров, получение на их основе соответствующих эфиров оксиацетона и изучение их в реакции этинилирования.

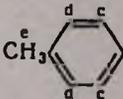
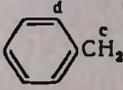
Для алкилирования пропаргильового спирта алкилгалогенидами в присутствии щелочных агентов наиболее пригодным оказалось порошкообразное едкое кали в среде диметилсульфоксида или циклогексанона. Получен также ряд разнообразных арилпропаргильовых эфиров, а также аллил-, бензил-, бензгидрил-,  $\beta$ -цианэтил-, ацетилпропаргильовые и дипропаргильовые эфиры. Было замечено, что с разветвлением алкильного радикала выход продукта падает, очевидно из-за стерических затруднений, что можно объяснить представляемой схемой протекания реакции.



Для всех пропаргильовых эфиров характерны следующие частоты поглощения в их ИК спектрах: 2120 ( $\text{—C}\equiv\text{C—}$ ), 3300  $\text{см}^{-1}$  ( $\equiv\text{C—H}$ ). Данные ЯМР спектров сведены в табл. 1. Спектры сняты в стандартных ус-

ловиях с применением в качестве растворителя  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CDCl}_3$ , а в качестве внешнего стандарта—ТМС.

Таблица 1

R	$\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$				
	Х и м. с д в и г, м. д.				
	<i>a</i> **	<i>b</i> **	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
$\text{CH}_3^c$	2,40	4,00	3,30 <i>c</i> ***	—	—
$\text{CH}_2^d\text{CH}_3^c$	2,40	4,12	3,53 <i>c</i>	1,2 <i>тр</i>	—
$(\text{CH}_2)^d\text{CH}^c$	2,40	4,07	3,86 <i>септ</i>	1,07 или 1,17 <i>с</i>	1,17 или 1,07 <i>с</i>
$\text{CH}_2^e\text{CH}_2^d\text{CH}_3^c$	2,53	4,07	3,43 <i>тр</i>	1,65 <i>кв</i>	0,93 <i>тр</i>
$\text{CH}_2^d\text{CH}_2^c\text{CH}_2^e\text{CH}_3^c$	2,40	4,01	3,47 <i>тр</i>	0,90 <i>тр</i>	—
	2,40	4,50	6,90 <i>м</i>	—	—
	2,23	4,50	6,83 <i>м</i>	6,70 <i>м</i>	2,19 <i>с</i>
$\text{CH}_3^e\text{OOC}$ 	2,62	4,78	7,10 <i>м</i>	8,10 <i>м</i>	3,97 <i>с</i>
	2,22	3,93	4,40 <i>с</i>	7,18 <i>с</i>	—
$(\text{CH}_2)^d\text{CH}^c$ *	2,30	4,05	5,62 <i>с</i>	7,22 <i>м</i>	—
$\text{H}_2\text{C}^e=\text{CH}^d\text{CH}_2^c$	2,40	4,00 или 4,07	4,07 или 4,00 <i>д</i>	5,35 <i>м</i>	5,60 <i>м</i>
$\text{CH}_2^c\text{CO}$	2,45	4,60	2,08 <i>с</i>	—	—
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2^d\text{CH}_3^c$ *	2,55	4,20	2,61 <i>тр</i>	3,73 <i>тр</i>	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2^b$	2,53	4,23	—	—	—

\* Спектры сняты в  $\text{CDCl}_3$ , остальные спектры в  $\text{CCl}_4$ .

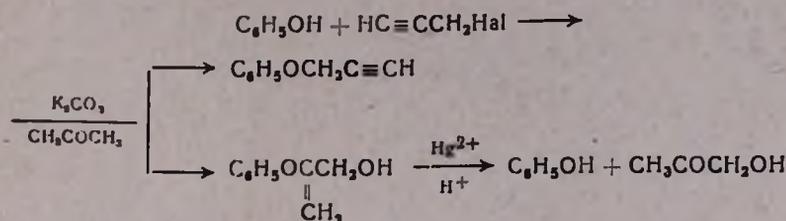
\*\* Сигналы всех протонов *a* наблюдается в виде триплета, *b*—в виде дуплета.

\*\*\* *с*—Синглет, *д*—дуплет *тр*—триplet, *к*—квартет, *септ*—септет, *м*—мультиплет.

При получении арилпропаргиловых эфиров по методу Клайзена [7,8] наряду с образованием пропаргилового эфира образуется также некоторое количество фенолвинилового эфира, гидролизующегося при нагре-

вании в кислой среде с образованием фенола (или крезола). В ИК спектре этого эфира обнаружены следующие частоты: 1250

( $-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{O}}-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1622 ( $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$ ), 3450  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ).



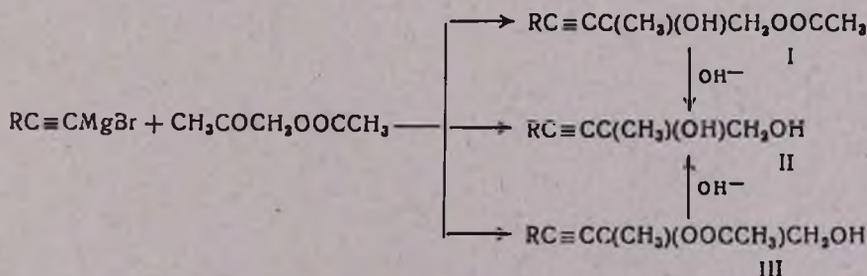
В литературе описана гидратация только метилпропаргилового [1] и некоторых арилпропаргиловых эфиров [8]. Нами разработан быстрый и удобный метод гидратации пропаргиловых эфиров в соответствующие эфиры оксиацетона.

Показано, что полученные кетоны, кроме арилоксиацетонов и ацетооксиацетона, гладко вступают в реакцию этилирования по Фаворскому. Применяя в качестве ацетиленовой компоненты ацетилен, винилциклогексенил- и изопропенилацетилены, мы получили соответствующие карбинолы, для которых характерны следующие частоты поглощения в

их ИК спектрах: 2240 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 1620 ( $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$ ), 3450  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HO}-$ ), а для карбинолов, полученных из ацетилена, 2120 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{H}-\text{C}\equiv$ ).

Поскольку выход арилоксиацетонов был очень мал, а ацетоксиацетон полностью осмолялся, для получения соответствующих карбинолов была применена реакция Иошича. Этим методом при конденсации ацетиленовой компоненты с ацетоксиацетоном, наряду с образованием основного продукта—ацетата I, образуется небольшое количество (20—25%) продуктов II и III.

Строение ацетата I и гликоля III доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии. Изомерному же продукту II приписано такое строение на основании того факта, что щелочной гидролиз смеси полученных трех продуктов приводит к образованию единственного продукта—гликоля III.



Чистота и индивидуальность полученных продуктов проверена методом ГЖХ с применением стальных набивных колонок длиной 85 см.

В качестве твердых носителей и жидких фаз были использованы хроматон N-AW, 6% силикона ХЕ-60, хромосорб W, 10% лукопрена Г 1000.

### Экспериментальная часть

**Алкилпропаргиловые эфиры.** К суспензии одного моля едкого калии и 200 мл диметилсульфоксида или циклогексанона медленно, по каплям, добавляют один моль пропаргилового спирта так, чтобы температура смеси не поднималась выше 35—40°. Смесь выдерживают 1,5—2 часа до установления комнатной температуры и медленно, при том же температурном режиме добавляют соответствующий алкилгалогенид. Смесь оставляют на ночь. Затем ее нагревают 5—6 час. при температуре на 10—15° ниже температуры кипения соответствующего эфира, охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают и продукт реакции перегоняют при атмосферном давлении. Дистиллят расслаивается на два слоя. Верхний слой отделяют, сушат над сульфатом магния и вновь перегоняют. Получают соответствующие алкилпропаргиловые эфиры.

Аллилпропаргиловый и дипропаргиловый эфиры получены аналогично. Константы и выходы полученных продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2

R	Выход, %	Т. кип., °С/ мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Молекулярная формула	Анализ, %			
						найдено		вычислено	
						С	Н	С	Н
CH <sub>3</sub>	75	52—54/680	1,4016	0,8306	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	68,23	8,24	68,54	8,63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83	76—78/680	1,4042	0,8324	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	71,15	9,40	71,39	9,59
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	45	87—89/680	1,4070	0,8470	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	73,01	10,50	73,43	10,27
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81	95—96/680	1,4074	0,8565	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	73,25	10,18	73,43	10,27
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85	115—116/680	1,4122	0,8706	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	74,60	10,53	74,95	10,78
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53	81—82/1,5	1,5318	1,0442	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	81,28	5,79	81,79	6,11
n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	58	85—86/1,5	1,5309	1,0214	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	82,02	6,68	82,16	6,89
n-CH <sub>3</sub> OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	46	Т. пл. 67—69	—	—	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	68,50	5,03	69,46	5,29
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	84	70—71/2	1,532	1,0279	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	82,88	7,07	82,16	6,89
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH	67	157—159/4	1,5740	1,0570	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	86,13	6,50	86,45	6,35
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	59	102—103/680	1,4292	0,8847	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	74,60	8,18	74,97	8,39
CH <sub>3</sub> CO	91	41/16	1,4104	0,9988	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	61,64	6,70	61,22	6,16
N≡CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	83	86—87/3	1,4460	0,9921	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O	66,45	6,10	66,04	6,37
HC≡CCH <sub>2</sub>	72	114—115/680	1,4442	0,9183	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	76,10	6,05	76,36	6,21

**Бензгидрилпропаргиловый эфир.** К смеси трех молей пропаргилового спирта и одного моля бензгидрола при интенсивном перемешивании быстро добавляют 15 мл 50% серной кислоты. Смесь нагревают 5—6 час. на кипящей водяной бане. После охлаждения реакционную

смесь экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы и выход продукта приведены в табл. 2.

*Ацетилпропаргиловый эфир.* К эквимольной смеси свежеперегнанных уксусного ангидрида и пропаргилового спирта при охлаждении осторожно добавляют 1—2 капли конц. серной кислоты. После протекания бурной реакции добавляют еще 1 мл серной кислоты, смесь нагревают при перемешивании на кипящей водяной бане 2 часа, реакционную смесь охлаждают и выливают в 300 мл ледяной воды. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

*β-Цианэтилпропаргиловый эфир.* Получен по известной методике [1], такой же выход продукта (83%) был получен при применении в качестве катализатора тритона Б.

*Гидратация пропаргиловых эфиров.* К смеси 80 мл 7% серной кислоты и 2 г сернистой ртути при температуре на 5—10° ниже температуры кипения для легкокипящих эфиров, а для остальных на кипящей водяной бане медленно прикапывают 1 моль пропаргилового эфира и периодически добавляют по 1 г сернистой ртути так, чтобы к окончанию добавления пропаргилового эфира было внесено 9 г сернистой ртути. Смесь перемешивают до полного прояснения реакционной массы, после чего добавляют 0,5 г сернистой ртути и перемешивание продолжают еще 1 час. Реакционную смесь охлаждают, многократно экстрагируют эфиром, остаток высаливают карбонатом калия. Органические вытяжки сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы и выходы продуктов приведены в табл. 3.

*Ацетоксиацетон.* К смеси 320 мл уксусной кислоты, 80 мл воды и 8 г ацетата двухвалентной ртути при интенсивном перемешивании добавляют 98 г (1 моль) ацетилпропаргилового эфира, после чего продолжают проведение реакции описанным способом. Реакционную смесь охлаждают, сливают с осевшей металлической ртути, а уксусную кислоту отгоняют в небольшом вакууме. Остаток нейтрализуют насыщенным раствором карбоната натрия, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. Константы и выход продукта приведены в табл. 3.

*Этинилирование эфиров оксиацетона по Фаворскому.* К суспензии, полученной из 1,25 моля порошкообразного едкого кали в 350 мл абс. эфира и 1,25 моля ацетиленовой компоненты (в случае ацетилена—при непрерывном его пропускании), при —10—15° и интенсивном перемешивании по каплям добавляют 1 моль соответствующего кетона в равном объеме абс. эфира. На следующий день реакционную смесь гидролизуют 8—10% раствором соляной кислоты, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Константы и выходы полученных продуктов приведены в табл. 4.

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
CH <sub>3</sub>	71	110/680	1,3948	0,9600
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48	123/680	1,3953	0,8226
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	45	132/680	1,4020	0,8976
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	46	130/20	1,5262	1,0852
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>4</sub>	50	132/20	1,5240	1,0560
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OCOC <sub>7</sub> H <sub>4</sub>	42	Т. пл. = 74—75		
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	75	130/20	1,5128	1,0513
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	55	70—72/35	1,4248	0,9517
N≡C—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	80	116/1,5	1,4382	1,0541
CH <sub>3</sub> CO	65	71—72/15	1,4038	1,0675

\* По лит. данным, 96° [9].

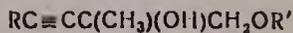
\*\* По лит. данным, 176° [8].

Таблица 3

ROCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

Молекулярная формула	Анализ, %				Семпкарбазон		
	найдено		вычислено		т. пл., °С	N, %	
	С	Н	С	Н		найдено	вычислено
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	55,01	9,56	54,53	9,16	113—114	27,68	27,19
C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	62,12	10,02	62,01	10,41	81—82*	26,07	26,39
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	64,37	10,30	64,58	10,84	265—266	24,12	24,26
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	71,48	7,10	71,98	6,71	162—163**	20,73	20,23
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	72,46	7,70	73,14	7,37	173—174	19,31	18,99
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	57,95	4,16	58,44	4,86	176—177	15,28	15,84
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	73,66	7,60	73,14	7,37	104—105	19,11	18,99
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	62,95	8,84	63,13	8,79	121—122	25,01	24,54
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	56,84	7,02	56,04	7,14	130—131	30,11	30,42
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	51,72	7,13	52,04	6,95	141—142	28,75	28,95

Таблица 4



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	Анализ, %			
							найдено		вычислено	
							C	H	C	H
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65	112—113/5	1,4656	0,9031	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	71,79	10,00	71,38	9,58
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	52	78—79/2	1,4608	0,9252	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	73,01	10,10	72,48	9,95
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	49	135—137/2	1,5362	1,0310	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	77,30	7,65	77,75	7,46
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	<i>n</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	139—139/1,5	1,5335	1,0150	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	78,85	7,63	78,23	7,88
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	53	145—146/1,5	1,5320	1,0054	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	78,70	8,40	78,23	7,88
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>3</sub>	57	130—132/7	1,4770	0,9935	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	73,96	8,85	73,29	8,95
H <sub>2</sub> C=CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	65	145—146/2,5	1,5362	1,0336	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	77,63	7,18	77,75	7,46
H <sub>2</sub> C=CH	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	57	112—113/2	1,4748	0,9503	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	72,26	9,01	72,86	8,49
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	48	147—149/4	1,5142	1,0458	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	75,26	7,50	75,76	7,42
H	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	50	68—70/2	1,4512	0,9491	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	67,90	9,10	68,54	8,63
(CH <sub>2</sub> )C(OH)CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	27	165/2	1,4882	1,0531	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	65,46	9,10	66,12	8,72
H <sub>2</sub> C=CH—CH <sub>2</sub>	—									
H <sub>2</sub> C=CH	CH <sub>3</sub> CO	35	85/2	1,4892	1,0295	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	64,72	7,31	64,17	7,19
H <sub>2</sub> C=CH	H	80	94/2	1,5088	1,0133	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	67,21	8,27	66,64	7,98
циклогексенил-1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53	110—112/1,5	1,4615	1,0310	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	74,18	10,05	73,99	9,68
циклогексенил-1	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	49	127—128/1,5	1,4580	0,8899	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	75,28	9,48	75,67	9,97
H <sub>2</sub> C=CH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡N	23	150°/3	1,4870	1,0288	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	63,11	7,18	63,49	6,88

**Этилирование ацетоксиацетона по Иоцичу.** К раствору винилэтилмагнийбромида, полученному из 6 г магния, 30 г бромистого этила и 20 г винилацетилену в 100 мл эфира при  $-5-10^\circ$  по каплям добавляют 20 г ацетоксиацетона в равном объеме эфира, реакцию смесь оставляют на ночь. На следующий день гидролизуют при  $-5-10^\circ$  8—10% раствором соляной кислоты, продукты экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 19,7 г продуктов с т. кип.  $85-86^\circ/2$  мм. Метилацетоксиметилвинилэтилкарбинол отделяют повторной разгонкой продуктов с отбором первых 1—2 г вещества. В ИК спектре, кроме характерных частот, приведенных выше для всех полученных карбинолов, присутствует частота поглощения— $\text{COO}$ —при  $1755 \text{ см}^{-1}$ . ЯМР спектр: трехпротонный мультиплет в области 5,6 м. д. ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ); двухпротонный синглет 4,03 м. д. ( $-\text{CH}_2-\text{O}$ ); однопротонный синглет 3,47 м. д. ( $\text{OH}$ ); трехпротонные синглеты 2,07 м. д. ( $\text{CH}_3$ ) и 1,42 м. д. ( $\text{CH}_3$ ).

Этилирование всех остальных кетонов по Иоцичу проводилось аналогично. Константы синтезированных карбинолов приведены в табл. 4.

**Гидролиз продуктов этилирования ацетоксиацетона.** 20 г смеси карбинолов I и III и гликоля II прикапывают при  $0^\circ$  к раствору 90 мл метанола, 10 г едкого кали в 10 мл воды и выдерживают при этой температуре 2 часа, после чего кипятят с обратным холодильником 2,5 часа. Метанол отгоняют в слабом вакууме, добавляют 80 мл насыщенного раствора карбоната натрия, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. В ЯМР спектре обнаружены: трехпротонный мультиплет в области 5,6 м. д. ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ), однопротонный синглет 4,6 или 4,4 м. д. ( $-\text{OH}$ ) первичный, однопротонный синглет 4,41 или 4,6 м. д. ( $-\text{OH}$ ) третичный, однопротонные синглеты 3,6 м. д. ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) и 1,5 м. д. ( $\text{CH}_3$ ).

ՊՐՈՊԱՐԳԻԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԻԴՐԱՍԱՑՈՒՄ, ՍՍԱՑՎԱՍ  
ՕՔՍԻԱՑԵՏՈՆԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԷԹԻԼՆԻԱՎՈՐՈՒՄ

Բ. Ս. ՎԱՐԴՄԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Վ. Յ. ԿՈՒՉԵՐՈՎ

Սինթեզված են մի շարք պրոպարգիլային եթերներ, իրականացված է նրանց հիդրատացիան: Ստացված օքսիացետոնի շարքի զանազան կետոեթերները, ըստ Ֆավորսկու և Խոցիշի, ացետիլենի, վինիլ-, իզոպրոպենիլ-, ցիկլոհեքսենիլացետիլենների հետ կոնդենսելով ստացված են համապատասխան ացետիլենային կարբինոլներ:

Առաջարկված է պրոպարգիլային եթերների ստացման հարմար մեթոդ դիմեթիլսուլֆօքսիդի կամ ցիկլոհեքսանոնի միջավայրում փոշիացած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ ալկիլհալոգենիդներով պրոպարգիլալկոհոլի անմիջական ալկիլավորում:

SYNTHESIS AND HYDRATION OF PROPARGYLIC ETHERS AND  
ETHYNYLATION OF THE OBTAINED KETO ETHERS

R. S. VARTANIAN, Zh. V. KHAZARIAN and V. F. KUCHEROV

Several propargylic ethers have been synthesised the corresponding acetylenic carbinols have been obtained by condensation with acetylene, vinylacetylene, isopropenylacetylene and cyclohexenyl acetylene according to Favorski and Iotsich reactions. A convenient method for the preparation of propargylic ethers has been proposed by the direct alkylation of propargylic alcohol with alkyl halogens in the presence of powdered potassium hydroxide in dimethyl sulphoxide or cyclohexanone.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Reppe et al., Lieb. Ann., 596, 1-5 (1955).
2. I. Marszak, M. Dlament, J. P. Guermont, Mém. services chim. état, 35, 67 (1950). [C. A., 46, 7045f (1952)].
3. P. P. Montijn, H. M. Schmidt, J. H. van Boom, J. J. T. Bos, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 84, 271 (1965).
4. I. M. Hellbron, E. R. H. Hones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 27.
5. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Н. Косточка, Арм. хим. ж., 21, 397 (1968).
6. R. Epzstein, Bull. soc. chim. Fr., 1956, 158.
7. L. Claisen, Lieb. Ann., 418, 97 (1919).
8. J. Colonge, R. Gelln, Bull. soc. chim. Fr., 1954, 981.
9. R. Fittig, A. Erlenbach, Lieb. Ann., 269, 22 (1892).