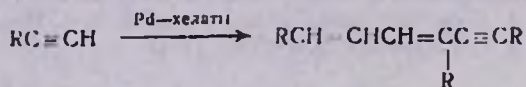


ЛИНЕЙНАЯ ТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Хелаты никеля в мягких условиях катализируют линейную димеризацию [1], циклическую три- и тетрамеризацию [2] ацетиленов. При переходе от никеля к комплексам палладия резко меняется характер катализа. Ацетат [3] и катионные бис-ареновые комплексы палладия вызывают циклическую тримеризацию ацетиленов в фульвены [4] вместо обычной тримеризации в бензолы. Специфическую каталитическую активность проявляют хелаты палладия. Ацетилены, в частности 3-метилбутин-1-ол-3, под действием внутрикомплексных соединений палладия подвергаются линейной тримеризации

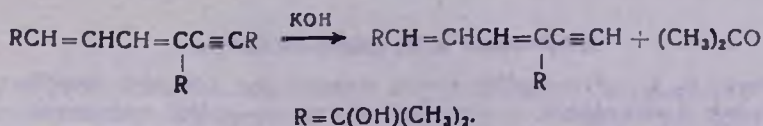


Наибольшую каталитическую активность проявляют хелаты палладия с салициловым альдегидом (и его шиффовыми производными) в сочетании с трифенилфосфином. Процесс носит строго избирательный характер—три- и тетрамеры циклической структуры не образуются.

Методика процесса. Смесь 0,05 г хелата Pd (II), 0,05 г трифенилфосфина и 10 мл 3-метилбутин-1-ола-3 перемешивалась 2—3 часа при 100°. После охлаждения к реакционной массе добавлялось 200—300 мл эфира. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывались. Конверсия 3-метилбутин-1-ола-3 (в %) составляет на бис-салицилальдегидате палладия 98, бис-N-толуидинилсалицилальдиминате палладия 92, бис-N-β-нафтилсалицилальдиминате палладия 96, бис-N-фенилсалицилальдиминате палладия 94.

Наряду с линейным тримером в отдельных случаях выделена смесь димеров карбинола.

Полученный продукт—белые кристаллы, т. пл. 141—142°, мол. вес 252 (масс-спектрометрически). ИК спектр содержит полосы, характерные для сопряженной двойной (1638, 982), дизамещенной тройной (2198) связей, а также гидроксильной группы (1150—1180, 3360—3566 см⁻¹). УФ спектр характеризуется максимумами в области 250, 268, 279 нм и соответствует описанному в литературе 2,9-диметил-6-(1-окси-1-метилэтил)-3,5-декадиен-7-ин-2,9-диолу [5]. Для дополнительного доказательства линейной структуры тример был подвергнут расщеплению под действием едкого кали на ацетон и ацетиленовый гликоль с концевой тройной связью по [6].



1,5 г тримера, 0,4 г едкого кали в 20 мл этилового спирта нагревались на водяной бане, а затем при 120—130°. Отгон собирался в приемнике, содержащем подкисленный раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Выход гидразона ацетона составляет 75—80%. Из остатков в отгонной колбе обработкой гексаном выделен кристаллический продукт с т. пл. 75—78°. Наличие в ИК спектре последнего полос в области 2098, 3300, 1314 см⁻¹ свидетельствует о концевой ацетиленовой связи. Пропаргиловый спирт в аналогичных условиях превращается в растворимую в этиловом спирте трудноразделяемую смесь линейных олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, М. А. Манукян, ЖОрХ, 7, 900 (1971).
2. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Маркосян, Т. С. Элбакян, ЖОрХ, 8, 1119 (1972).
3. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. М. Тонян, В. А. Матосян, ЖОрХ, 10, 1994 (1974).
4. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. М. Тонян, Н. А. Балюшина, Арм. хим. ж., 28, 348 (1975).
5. Richard A. Bafford, Пат. США, 3644538. 1972.
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 355 (1963).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Э. Л. САРКИСЯН,
Л. М. ДАВТЯН,
С. С. АРУСТАМЯН,
Л. Н. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 5 V 1975