

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+542.951.1

НОВЫЙ МЕТОД ЭТИНИЛИРОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

Р. С. ВАРТАНЯН

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

Поступило 23 XII 1975

Предложен новый метод этинилирования карбонильных соединений фенилацетиленом с использованием фазового катализа.

Табл. 1, библи. ссылок 16.

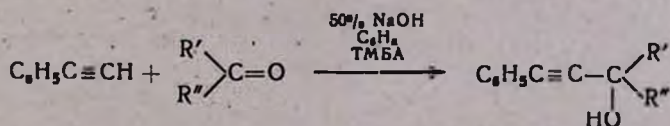
В настоящее время имеется несколько методов этинилирования, отличающихся характером конденсирующего агента [1—5].

Нами предлагается новый способ этинилирования. Реакция проводится в двухфазной системе бензол—50% раствор гидроокиси натрия с использованием катализаторов фазового переноса—приметил- (ТМБА) и триэтилбензиламмоний (ТЭБА) хлоридов (для данной реакции предпочтение было отдано ТМБА). Ацетиленовым компонентом во всех реакциях являлся фенилацетилен.

При применении раствора гидроокиси калия выход продуктов понижается.

Нужно отметить, что в условиях реакции алифатические альдегиды частично подвергаются самоконденсации.

Предлагаемый нами новый способ этинилирования в двухфазной системе представляет собой классический вариант катализируемого основаниями присоединения к карбонильным соединениям.



Одновременно настоящая работа в определенной степени подтверждает высказанную нами ранее точку зрения о механизме реакции Фаворского [6].

Экспериментальная часть

К интенсивно перемешиваемой при 75° смеси 20 мл бензола, 10 г 50% водного раствора гидроокиси натрия (для альдегидов 5 г), 1,5 г ТМБА и 5,1 г (0,05 моля) фенилацетилена медленно добавляли 0,05 моля карбонильного соединения. Перемешивание продолжали 10 час. при той же температуре, затем на холоду добавляли воду и отделяли органический слой. Водный слой экстрагировали бензолом, объединенные органические вытяжки промывали водой и высушивали над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме (табл.). Константы полученных соединений совпадают с литературными.

Таблица
Фенилэтинилкарбинолы, полученные методом
фазового катализа

R'	R''	Выход, %	Литература
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		70	7, 8, 9
CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₃		54	10
CH ₃ OCH ₂	CH ₃	51	11
CH ₃ CH ₂ OC(CH ₃) ₂ CH ₃	а	27	
CH ₃ CH ₂	H	16	12, 13
CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	22	12, 14
(CH ₃) ₂ CH	H б	42	12, 15
C ₆ H ₅	H	35	16

а. Т. кип. 119°/2 мм, n_D^{20} 1,5485;

б. Т. кип. 91—3°/1 мм, n_D^{20} 1,5370.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Johnson, The Chemistry of Acetilenic Compounds, vol. 1. The Acetilenic Alcohols. Arnold, London, 1946.
2. R. Raphael, Acetilenic Alcohols in Organic Synthesis Butterworth, London, 1955.
3. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетиленов, ИЛ, 1974, стр. 131; С. А. Вартамян, Усп. хим., 31, 1137 (1962); И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 4 (1945); И. Л. Котляровский, Н. С. Швацберг, Л. В. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. «Наука», Новосибирск, 1967, стр. 7; A. W. Johnson, Science Progress, 42, 469 (1954).
4. Химия ацетиленов, ИЛ, 1954, стр. 279.
5. R. J. Tedeschi, J. Org. Chem., 30, 3055 (1965); Л. Д. Бергельсон, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 4, 1956.
6. Р. С. Вартамян, Арм. хим. ж., 23, 407 (1972).
7. Ноциц, ЖРФХО, 85, 1275 (1903).

8. И. Н. Маленок, С. Д. Кулькина, ЖОХ, 1954, 1212
9. H. Tisselman, Ber., 90, 1775 (1956).
10. Н. С. Простиков, В. А. Куричев, ХГС, 1965, (6), 850.
11. Р. С. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, В. Ф. Кучеров, Арм. хим. ж., 27, 117 (1975).
12. M. Brachin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1906, [3], 35, 1163.
13. С. Mouraen, Bull. Soc. Chim. Fr., 1901, [3], 27, 360.
14. И. Н. Маленок, И. Сологуб, ЖОХ, 1941, 983.
15. С. Mouraen, С. г. 1901, 132, 1223; 1902, 355.
16. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибини, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 83.