

УДК 542,936 + 547,42

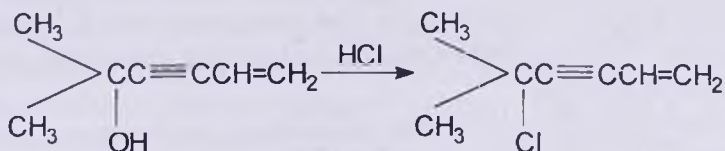
О ДЕГИДРАТАЦИИ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА
ГАЛОИДОВОДОРОДНЫМИ КИСЛОТАМИ

К. А. КУРГИНЯН, А. А. НАЗАРЯН и М. А. ЕРИЦЯН

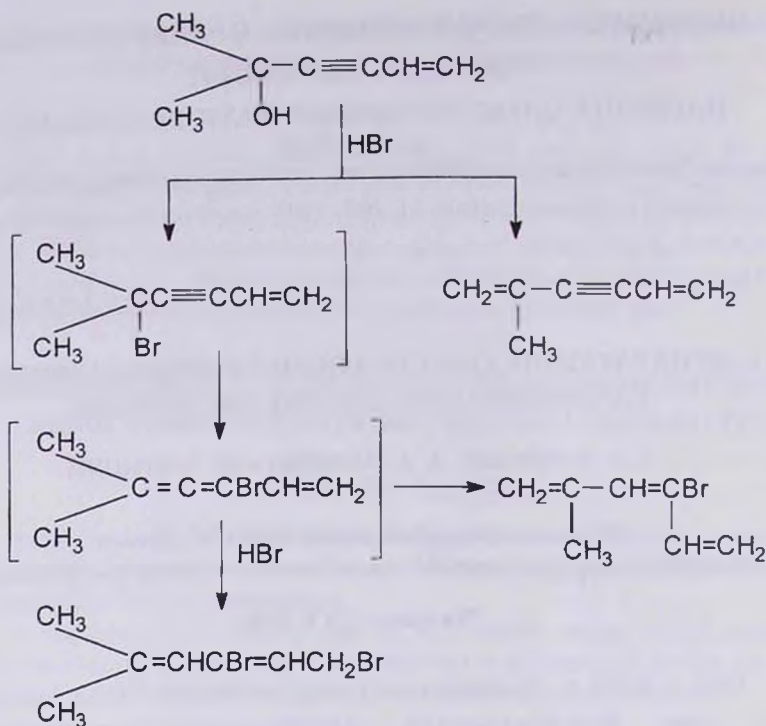
Институт прикладной химии "АРИАК", Ереван
Ереванский государственный педагогический институт им. Х.Абовяна

Поступило 25 V 1998

Еще в 1938 г. Назаровым с сотрудниками было показано, что при взаимодействии диметилвинилэтинилкарбинола (карбинол) на холоду с концентрированной соляной кислотой или газообразным хлористым водородом образуется диметилвинилэтинилкарбинилхлорид [1,2].



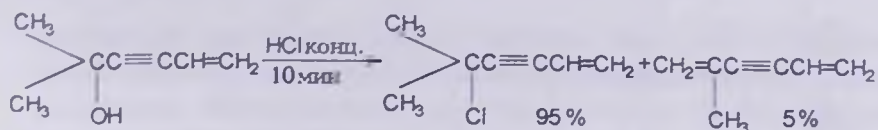
Было также отмечено, что картина резко меняется при переходе к бромистоводородной кислоте [3]. Продуктами этой реакции являются триеновые монобромиды, причем ход реакции в сильной степени зависит от взятого количества бромистоводородной кислоты. Так, в случае 2,5-мольного избытка бромистоводородной кислоты получается смесь 16% винилизопропенилацетилена, 37% триенового монобромиды и 28% дибромиды, в случае же 4-мольного избытка имеет место исключительное образование дибромиды с выходом 80%. Авторы предлагают следующую схему реакции:



Как видно из схемы, первоначальный продукт реакции — диметилвинилэтинилкарбинилбромид, в момент образования претерпевает галотропную изомеризацию с последующими прототропной изомеризацией или присоединением бромистого водорода. Винилацетиленовый и алленовый бромиды авторами не были выделены.

При попытке получения названных галогенидов реакцией карбинола с галогеноводородными кислотами мы столкнулись с некоторыми интересными фактами. Обнаружено, что в зависимости от концентрации галогеноводородной кислоты, температуры и продолжительности реакции резко меняется ее направление.

Так, при взаимодействии при комнатной температуре карбинола с концентрированной соляной кислотой при соотношении 1:3,5 уже через 10 мин почти количественно образуется диметилвинилэтинилкарбинилхлорид наряду с ~5% винилизопропенацетилена.



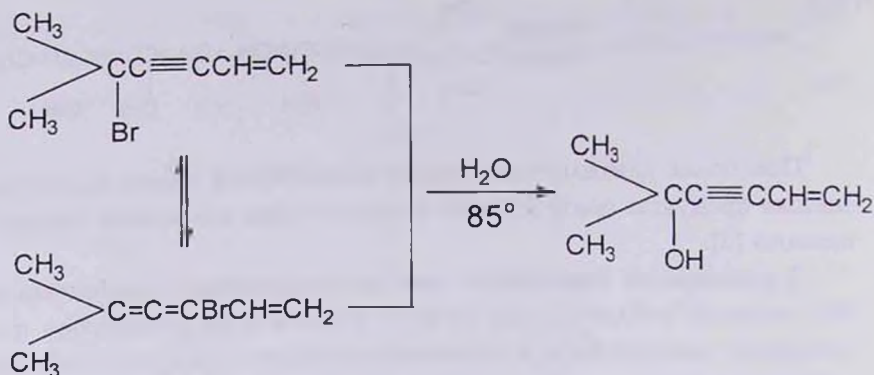
При более длительном стоянии реакционной смеси вышеуказанные продукты подвергаются последующим известным превращениям [3].

В отличие от сказанного при взаимодействии карбинола с 20% соляной кислотой при 85-95°C практически полностью подавляется замещение и в качестве основного продукта реакции получается продукт дегидратации карбинола — винилизопропенацетилен.

Следует отметить, что выбор 20% соляной кислоты не случаен — он обусловлен ее высокой температурой кипения (108°C), позволяющей осуществить дегидратацию карбинола в каталитическом варианте с достаточно большой скоростью. Столь же успешно нам удалось осуществить дегидратацию карбинола и в более разбавленном растворе соляной кислоты ~6%.

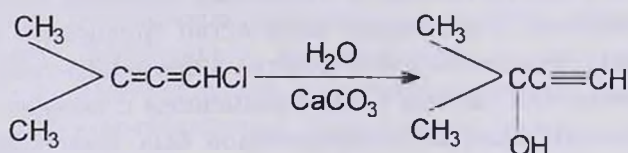
Подробное изучение взаимодействия диметилвинилэтинилкарбинола с бромистоводородной кислотой с помощью ГЖХ показало, что на начальной стадии реакции в основном образуются винацетиленовый и алленовый бромиды почти в равных количествах и некоторое количество триенового монобромида, представляющего собой 2-метил-4-бром-1,3,5-гексатриен.

На основании данных ГЖХ (сравнением с заведомо известным образцом) один из монобромидов был идентифицирован как диметилвинилэтинилкарбинилбромид. Имеющаяся в ИК спектре полоса поглощения при 1960 см^{-1} , характерная для алленовой системы связей, дает основание предполагать о наличии в реакционной смеси изомерного алленового бромида. Разделить указанные бромиды перегонкой нам не удалось. Исходя из литературных данных [2] о том, что диметилвинилэтинилкарбинилхлорид легко гидролизуетс водой, и предполагая, что алленовый бромид в этих условиях не должен гидролизоваться, мы подвергли смесь бромидов гидролизу в воде при 85°C. Однако, вопреки ожиданиям, оба бромида с большой скоростью перешли в исходный карбинол.

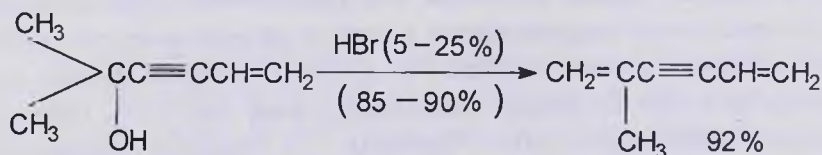


Образование диметилвинилэтинилкарбинола из алленового бромида можно представить себе протекающим как непосредственно из него путем аномального нуклеофильного замещения, так и из продукта его галотропной изомеризации — диметилвинилэтинилкарбинилбромида.

Такие перегруппировки, имеющие место при гидролизе алленовых галогенидов, в литературе известны. Так, например, при действии воды и мела на алленовый хлорид Фаворская наблюдала аллен-ацетиленовую перегруппировку с образованием ацетиленового спирта [4].



Опыты показали, что при переходе к разбавленным растворам бромистоводородной кислоты (2% и ниже), как и в случае соляной кислоты, имеет место исключительное образование продукта дегидратации — винилизопропенилацетилена.



Небезынтересно отметить, что в качестве дегидратирующего агента карбинола нами был успешно применен и такой

необычный для таких реакций реагент, как азотная кислота. Было показано, что наиболее высокий выход винилизопропенилацетилена обеспечивается при использовании 20-25% азотной кислоты. При более высоких концентрациях наблюдается бурное окисление карбинола, приводящее к сложной смеси продуктов.

Экспериментальная часть

Диметилвинилэтинилкарбинилхлорид. Смесь 17,7 г (0,16 моля) карбинола, 75 мл конц. соляной кислоты при 15-20°C перемешивали 10 мин. Органический слой отделяли, промывали дважды 20 мл воды, сушили над безводным хлористым кальцием. Получили 19 г (92%) диметилвинилэтинилкарбинилхлорида, n_D^{13} 1,4785, идентифицированного сравнением с известным образцом [1].

Дегидратация карбинола растворами соляной кислоты. Смесь 70 мл воды, 40 мл конц. соляной кислоты нагревали до 92-94°C и при перемешивании сразу добавляли 33 г (0,3 моля) диметилвинилэтинилкарбинола. Примерно через 3-5 мин начиналась перегонка азеотропной смеси винилизопропенилацетилен-вода. Через 0,5 ч реакция заканчивалась, азеотропная смесь расслаивалась. Верхний слой отделяли и сушили над сульфатом магния. Получили 25,4 г (92%) винилизопропенилацетилена с n_D^{20} 1,4935 [1], идентифицированного ГЖХ.

Аналогичные результаты получали при использовании раствора 25 мл конц. соляной кислоты в 50 мл воды и 20 мл конц. соляной кислоты в 100 мл воды. Согласно хроматографическим данным, в обоих случаях диметилвинилэтинилкарбинилхлорид почти не образуется. Обработанную соляную кислоту можно использовать многократно.

Взаимодействие карбинола с конц. бромистоводородной кислотой и гидролиз полученных продуктов. Смесь 45 мл (0,32 моля) бромистоводородной кислоты и 11 г (0,1 моля) карбинола при 18°C перемешивали 20-25 мин. Органический слой отделяли, промывали водой и сушили над сернокислым магнием. Согласно данным ГЖХ, реакционная смесь содержала 3,6% винилизопропенилацетилена, 76% смеси диметилвинилэтинилкарбинилбромида и 4-бром-2-метил-2,3,5-гексатриена почти в равных

количествах и 17,5% исходного карбинола. В ИК спектре смеси имела́сь полоса поглощения при 1960 см^{-1} , характерная для алленовой группировки.

К полученной реакционной смеси добавляли 30 мл воды, 1 г карбоната кальция и перемешивали 30 мин при 85°C . Охлаждали, органический слой отделяли и хроматографировали. Согласно данным ГЖХ, диметилвинилэтинилкарбинилбромид и 4-бром-2-метилгексатриен полностью превратились в исходный карбинол.

Дегидратация карбинола бромистоводородной кислотой. Смесь 35 мл 45% бромистоводородной кислоты ($d\ 1,44$) и 50 мл воды нагревали до $92-94^\circ\text{C}$ и при перемешивании прикапывали в течение 25-30 мин 44 г (0,4 моля) карбинола. Примерно через 2-3 мин начиналась перегонка азеотропной смеси винилизопропенилацетилен-вода. После прикапывания карбинола опыт продолжали еще 10-15 мин для завершения реакции. После отстоя отгон расслаивался. Верхний слой отделяли и сушили над сульфатом магния. Получили 35 г (95%) винилизопропенилацетилена, $n_D^{20}\ 1,4940$ [1].

Аналогично из раствора 70 г ~45% бромистоводородной кислоты в 25 мл воды и 33 г (0,3 моля) карбинола получили 18 г (65%) винилизопропенилацетилена.

Дегидратация карбинола азотной кислотой. Аналогично вышеописанному из 30 мл ~51% азотной кислоты ($d\ 1,35$), 110 мл воды и 33 г (0,3 моля) карбинола получили 21 г (76%) винилизопропенилацетилена.

ՀԱՆՈՒՅՆ ԱՋՐԱԾՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈՒԼԻ ԴԵՀԻԴՐԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՅՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի (կարբինոլ) փոխազդեցությունը հալոգենաջրածնական թթուների հետ: Ցույց է տրված, որ թթվի խտությունից և ջերմաստիճանից կախված ռեակցիան կարելի է ուղղել հիդրոֆսիլ խմբի հալոգենով տեղակալման կամ կարբինոլի դեհիդրման կողմը:

Ցույց է տրված նաև, որ խիտ բրոմջրածնական թթվի և կարբինոլի փոխազդեցության նախնական փուլում ստացվում են դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլերումիդ և 2-մեթիլ-4-բռոմհեքսատրիեն-2,3,5, որոնց հիդրոլիզը ջրում բերում է ելային կարբինոլի:

Ցույց է տրված, որ կարբինոլի դեհիդրման համար կարելի է օգտագործել տվյալ ռեակցիայի համար այնպիսի անսովոր ռեագենտ, ինչպիսին ազոտական թթուն է:

DEHYDRATION OF DIMETHYLETHYNYLCARBINOL BY HYDROHALOIDE ACIDS

K. A. KOURGINYAN, A. A. NAZARYAN and M. L. ERITSYAN

The reaction of dimethylvinylethynylcarbinol (carbinol) with hydrohaloide acids has been studied. It has been shown that the reaction way be directed to substitution of hydroxyl group by halogen or dehydration of carbinol depending on concentration of acid and temperature. It has been established that interaction of conc. hydrobromic acid with carbinol on the initial reaction stage the dimethylvinylethynylcarbinyl bromide and 2-methyl-4-bromohexatriene-2,3,5 are obtained. By interaction with water they are transformed to initial carbinol. It has been shown that as dehydrating mean for carbinol may be used the such an unusual for such reactions reagent as nitric acid also.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Назаров И.Н. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, №3, с.695.
- [2] Назаров И.Н., Янбиков Я.М. // Изв. АН СССР, ОХН, 1942, №1, с.66.
- [3] Назаров И.Н., Янбиков Я.М. // Изв. АН СССР, ОХН, 1942, №1, с.43;
Назаров И.Н. // Избранные труды, М., 1944, с.136.
- [4] Фаворская Т.А. // ЖОХ, 1939, т.9, с.386; Фаворская Т.А. Курс теоретических основ органической химии. М., Химия, 1968, с.688.