

УДК 542.934 : 547.36'

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Э. Л. САРКИСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН,
И. М. РОСТОМЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН и Л. М. ДАВТЯН

Поступило 12 VII 1979

При исследовании превращений 3-метил-1-бутин-3-ола (I) в присутствии вышеназванной системы оказалось, что, вопреки ожиданиям, вместо обычных для ацетиленовых соединений процессов олигомеризации под действием переходных металлов [2,3] протекает процесс дегидратации в изопропенилацетилен.

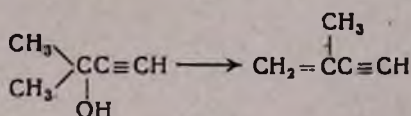


Таблица 1

Дегидратация третичных спиртов под влиянием гомогенно-каталитической системы CuCl —ДМФА— CCl_4 . Взято: 10,5 г CuCl , 15,6 мл ДМФА, 2 мл CCl_4 , 30 мл спирта

Исходный спирт	Продукты реакции	Выход, %	Поли- мер, %
3-Метил-1-бутин-3-ол	изопропенилацетилен	73	1,5
3-Метил-1-бутен-3-ол	изопрен	52	—
Третичный амиловый спирт	смесь изоамиленов	55	—

Каталитическая смесь, состоящая из $\text{CuCl} + \text{ДМФА} + \text{CCl}_4$ в мольном отношении 5:10:1, готовилась следующим образом: хлористую медь растворяли в ДМФА и медленно прикапывали четыреххлористый углерод; при этом температура смеси самопроизвольно повышалась до 70°. Цвет ее быстро переходил от зеленого в темно-коричневый и раствор становился гомогенным. Приготовленная таким образом каталитическая система при 75—85° дегидратирует вышеуказанные третичные спирты в соответствующие ненасыщенные соединения (табл. 1).

Дегидратирующая способность комплексной каталитической системы была изучена в зависимости от природы галогенида меди и характера азотсодержащего компонента (табл. 2,3).

Таблица 2

Зависимость дегидратирующей способности каталитической смеси от природы галогенида.
Взято: 0,1 моля галогенида меди, 15,6 мл ДМФА,
2 мл CCl_4 , 30 мл спирта (I)

Галогенид меди	В ы х о д, %	
	изопропенил-ацетилена	полимера
CuCl	73	1,5
CuBr	49	1,8
CuI	4	0,5

Таблица 3

Зависимость дегидратирующей способности каталитической системы* от характера азотсодержащего компонента

Азотсодержащий компонент	В ы х о д, %	
	изопропенил-ацетилена	полимера
Диметилформамид	73	1,5
Пиридин	следи	10,0
N-Метилпирролидон	36	смола
Триэтиламин	7	.

* Другими компонентами каталитической системы являются CuCl и CCl_4 в тех же соотношениях, что и в табл. 1.

Таким образом, замена хлористой меди на бромистую и иодистую приводит к снижению дегидратирующей способности системы. В случае иодистой меди наблюдалось слабое растворение соли в ДМФА и, следовательно, было затруднено образование гомогенно-каталитической системы. Не исключается здесь и роль стерического фактора.

Замена ДМФА как компонента каталитической системы на третичные амины оказала отрицательное влияние на ход реакции.

В ряде опытов вместо CCl_4 был использован хлороформ, но в большем количестве, чем CCl_4 . Выходы изопропенилацетилена при этом колебались в пределах 20—30%. Попытка заменить CCl_4 в системе на хлористый калий, аммоний или гидрохлорид диметилформамида не увенчалась успехом. Было показано, что осуществить дегидрохлорирование 3-метил-3-хлор-1-бутена в отсутствие CCl_4 не удастся. В тех же условиях карбинол (I) образует изопропенилацетилен с выходом не выше 10%.

Измерение кислотности катализатора показало, что среда является сильно кислой. Ниже приводится картина изменения pH по мере смешения компонентов каталитической системы.

Компонент	pH
ДМФА	11,5
ДМФА + CuCl	6,3
ДМФА + CuCl + CCl_4	0,85

Экспериментальная часть

В реакционную колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, присоединяющим холодильником, соединенным с охлаждаемым приемником, помещали 10,5 г CuCl , 15,6 мл ДМФА и в течение 5—10 мин прикапывали 2 мл CCl_4 . При этом наблюдалось повышение температуры (60—70°). Через 15 мин каталитическая смесь считалась готовой (снижение температуры до температуры окружающей среды). Дегидратацию проводили при 75—85°. При перемешивании прикапывали 30 мл соответствующего спирта в течение 40 мин. Интенсивный отгон продукта реакции начинался через 10—15 мин от начала прикапывания спирта. Основное количество продукта реакции отгонялось за 2 часа, для полного извлечения реакционная смесь перемешивалась еще 30 мин. Содержимое приемника сушили над MgSO_4 и ректифицировали. Чистота продуктов реакции определялась хроматографически. Строение продуктов реакции установлено идентификацией по ГЖХ с заведомо известными образцами, а также сравнением физико-химических констант заведомо известных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян, Э. Л. Саркисян, К. А. Кургиян, Ж. Л. Джанджулян, Л. С. Авакян, М. Е. Селимян, А. А. Бахтамян, Авт. свид. № 571470 (1972), Бюлл. изобр. № 33 (1977).
2. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Т. С. Элбакян, ЖОрХ, 6, 1119 (1972).
3. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Давтян, С. С. Арустамян, Л. Н. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 758 (1975).