

И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ

СИНТЕЗ ВИНИЛПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 6 XII 1947)

А. Е. Фаворский⁽¹⁾ еще в 1906 г. разработал удобный метод получения третичных ацетиленовых спиртов конденсацией кетонов с ацетиленом в присутствии порошкообразного едкого калия.

В 1938 г. И. Н. Назаров⁽²⁾ приложил этот метод к реакции конденсации кетонов с винилацетиленом. Так как к альдегидам, вследствие осмоления под действием КОН, этот метод нельзя было приложить, то вторичные, а также первичные ацетиленовые спирты приходилось синтезировать по реакции Гриньяра. Недавно W. Рерре⁽³⁾ сообщил о найденном им методе конденсации ацетилена с альдегидами в присутствии медных и висмутовых солей, нанесенных на силикагель. Мы воспользовались этим методом для синтеза ацетиленовых спиртов, исходя из альдегидов и винилацетилена.

В настоящем сообщении описываются свойства никем еще не полученного винилпропаргилового спирта.

Экспериментальная часть

В условиях W. Рерре, но при несколько более высоком давлении из винилацетилена и водного раствора формальдегида была получена жидкость желтовато-зеленого цвета.

По отделении контакта проводилась трехкратная промывка эфиром. Побочным продуктом синтеза являются полимеры винилацетилена, трудно растворимые в эфире, которые мы отделяли фильтрованием эфирного раствора. Разгонка в вакууме (после отгонки эфира) показала следующие результаты:

| | | |
|-----------|--------------|--------------|
| I фракция | 30—45° | P = 22—32 мм |
| II | " 45—55° | P = 12—15 мм |
| III | " 55—58° | P = 10—11 мм |
| IV | " 68° и выше | P = 10 мм |

Выход I фракции — 3,09 г, что составляет 3,77%; II фракции 3,5 г — 4,4%; III фракции 31,5 г — 38,4%; IV фракции 2,8 г — 3,41%; оставшаяся смола 23,4 г — 28,5%.

Исследование показало, что ожидавшийся нами спирт находится в III фракции и выход его равен 38,4%. Вещество представляет бледножелтоватого цвета масло с удельным весом $d_{20}^{20} = 0,9598$; т. кип. 55—58° при давлении 10—11 мм; $n_D^{20} = 1,4988$.

Найдено: MR 25,100
Вычислено: MR 24,464

ME = 0,636

Элементарный анализ

0,2554 г вещества; 0,677 г CO_2 ; 0,1712 г H_2O .

Найдено %: С 72,178; Н 7,44.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$. Вычислено %: С 73,170; Н 7,376.

Определение молекулярного веса криоскопическим методом

0,2664 г вещества; 19,6207 г бензола; $\Delta t = 0,716$.

Найдено: M 90,67.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$. Вычислено: M 82,00.

Определение активного водорода по Церевитинову

0,0896 г вещества; CH_4 24,7 cm^3 (726,4 мм, 23°).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$. Вычислено: CH_4 25,4 cm^3 .

При исследовании II и IV фракций мы убедились, что и в этих фракциях содержится большое количество спирта, общий выход которого превышает 50%. Смола, ближе еще не изученная, повидимому, является полимером винилпропаргилового спирта, который легко, как мы убедились, полимеризуется при стоянии на воздухе.

Для идентификации мы синтезировали винилпропаргильный спирт с помощью реакции Гриньяра. При исследовании показатели полученного спирта полностью совпали с показателями спирта, синтезированного по методу W. Рерре.

Институт органической химии
Академии Наук СССР и
Тбилисский государственный университет
им. И. В. Сталина

Поступило
4 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Фаворский, ЖРХО, 37, 653 (1906). ² И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 683 (1938). ³ W. Рерре, Modern Plastics, 170, Febr. (1946).