

И. М. ГВЕРДЦТЕЛИ

## СИНТЕЗ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 1 IV 1950)

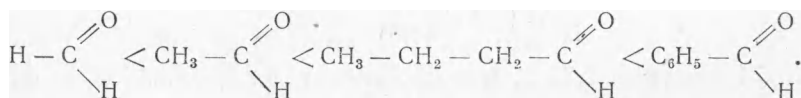
И. Н. Назаров <sup>(1)</sup>, используя предложенную А. Е. Фаворским <sup>(2)</sup> реакцию, синтезировал ряд винилэтинилкарбинолов из винилацетилен и кетонов. Этот метод нельзя было приложить к альдегидам, так как под действием едкого кали альдегиды осмоляются; поэтому синтез вторичных винилэтинилкарбинолов приходилось проводить по реакции Гриньяра.

Целью настоящей работы является использование реакции Реппе <sup>(3)</sup> как удобного метода для техники и синтез из винилацетилен и альдегидов винилэтинилкарбинолов.

Ранее мы сообщили <sup>(4)</sup> о возможности использования этой реакции для синтеза первичного винилпропаргилового спирта из формальдегида и винилацетилен с выходом 50—60%. В настоящем сообщении мы делаем попытку распространить реакцию Реппе на другие альдегиды, в частности, на уксусный, масляный и бензойный альдегиды.

Проведенные опыты показали, что из вышеприведенных альдегидов по реакции Реппе можно синтезировать метилвинилэтинилкарбинол с выходом 32,2%, пропилвинилэтинилкарбинол с выходом 21% и фенилвинилэтинилкарбинол с выходом 6,3%.

Полученные данные показывают, что при реакции Реппе выход винилэтинилкарбинолов падает по мере роста цепи радикала:



Мы думаем, что это явление можно объяснить частично тем, что по мере возрастания цепи радикала растворимость альдегидов в воде уменьшается, чем уменьшается и контакт с катализатором, частично же падением активности молекулы альдегида. В то же время на выход спиртов, по Гриньяру, характер исходных альдегидов никакого влияния не оказывает.

### Экспериментальная часть

Синтез метилвинилэтинилкарбинола. В измененных в некоторой степени условиях Реппе был синтезирован метилвинилэтинилкарбинол из уксусного альдегида и винилацетилен.

По отделении контакта проводилась трехкратная вытяжка эфиром. Побочным продуктом реакции, как и в случае винилпропаргилового спирта, является твердый полимер винилацетилен, который отделяли

фильтрованием. Эфирный раствор сушился над сухим сернистым натрием; после отгонки эфира оставшаяся жидкость подвергалась разгонке под вакуумом в присутствии гидрохинона и в атмосфере азота.

I фракция 49—51° при 5 мм  
II " 51—52 " 5 "

Выход I фракции 12,3 г, что составляет 12,8%; выход II фракции 18,62 г, или 19,4%; общий выход 32,2%; остаток в виде смолы 11,3 г.

Анализ полученного продукта показал, что ожидаемый продукт находится как в I, так и во II фракции. Вещество с т. кип. 49—52° представляет собой бесцветную жидкость с своеобразным острым запахом.  $d_{20}^{20} = 0,9332$ ,  $n_D^{20} = 1,4932$ .

Найдено  $MR_D = 29,89$   
Вычислено  $MR_D = 29,08$

$ME = 0,81$

0,1276 г вещества: 0,3510 г  $CO_2$ ; 0,0954 г  $H_2O$

Найдено %: C 75,02; H 8,307

Вычислено %: C 75,00; H 8,33

Определение молекулярного веса криоскопическим методом

0,1432 г вещества; 17,95 г бензола;  $\Delta t = 0,413$

Найдено  $M = 98,5$

$C_8H_8O$ . Вычислено  $M = 96$

Определение гидроксильной группы по Церевитинову

0,0984 г вещества;  $P = 733,5$  мм;  $T = 13^\circ$

Найдено: 25,2  $cm^3$   $CH_4$

$C_8H_7(OH)$ . Вычислено: 26,0  $cm^3$   $CH_4$

Метилвинилэтинилкарбинол в литературе описан <sup>(5)</sup> и имеет следующие константы: т. кип. = 64° (18 мм);  $d_4^{15} = 0,9160$ ;  $n_D^{15} = 1,4865$ .

Синтез пропилвинилэтинилкарбинола. Пропилвинилэтинилкарбинол был синтезирован по реакции Реппе из масляного альдегида и винилацетилена. Условия реакции были те же, что и при синтезе метилвинилэтинилкарбинола.

После отделения жидкости от контакта продукт конденсации был извлечен трехкратной эфирной вытяжкой. Эфирный раствор сушился над сухим сернистым натрием. После отгонки эфира была проведена разгонка под вакуумом в атмосфере азота в присутствии гидрохинона.

I фракция 45—76° при 25 мм  
II " 76—78° " 12 "

Выход I фракции 2,72 г, что составляет 4,22%; выход II фракции 13,16 г, или 21,22%; остаток смолы 10,5 г.

Исследование показало, что нужный нам продукт содержится во II фракции; полученное вещество представляет собой бесцветную жидкость с характерным острым запахом; удельный вес  $d_{20}^{20} = 0,905$ ;  $n_D^{20} = 1,4780$ .

Найдено  $MR_D = 38,782$   
Вычислено  $MR_D = 38,219$

$MF = 0,564$

2,760 мг вещества: 7,750 мг  $CO_2$ ; 2,410 мг  $H_2O$

3,325 мг вещества: 9,314 мг  $CO_2$ ; 2,910 мг  $H_2O$

Найдено %: C 76,61, 76,45; H 9,77, 9,78

$C_8H_{12}O$ . Вычислено %: C 77,42; H 9,67

Определение молекулярного веса криоскопическим методом

0,1345 г вещества: 19,58 г бензола;  $\Delta t = 0,288$

Найдено  $M = 121,62$

$C_8H_{12}O$ . Вычислено  $M = 124,00$

# Определение гидроксильной группы по Церевитинову

0,0666 г вещества;  $P = 735$  мм;  $T = 20^\circ$

Найдено:  $13,8 \text{ см}^3 \text{ CH}_4$

$\text{C}_8\text{H}_{11}(\text{OH})$ . Вычислено:  $13,3 \text{ см}^3 \text{ CH}_4$

Пропилвинилэтинилкарбинол в литературе описан <sup>(5)</sup> и имеет следующие константы: т. кип.  $75-76^\circ$  (10 мм);  $d_4^{15} = 0,8969$ ;  $n_D^{15} = 1,4800$ .

Синтез фенилвинилэтинилкарбинола. Фенилвинилэтинилкарбинол синтезировали из бензальдегида и винилацетилена в условиях предыдущего синтеза.

После отделения жидкости от контакта проводилась трехкратная эфирная вытяжка. Эфирный раствор сушили над сернокислым натрием, отогнали эфир и оставшуюся жидкость подвергли разгонке под вакуумом в токе азота.

I фракция	45°	при 5 мм
II	42,5 — 43°	2 "
III	43 — 60°	2 "
IV	85 — 98°	2 "
V	102 — 103°	2 "

Выход I фракции 17,8 г, II фракции 19,5 г, III фракции 4,5 г, IV фракции 1 г, V фракции 4,3 г; остаток смолы 12 г.

Анализ показал, что I и II фракции представляют собой бензальдегид, III и IV фракции — смесь бензальдегида и фенилвинилэтинилкарбинола, поэтому эти фракции ближе не изучались. Искомое вещество обнаружено в V фракции, оно представляет собой бесцветную жидкость с удельным весом  $d_4^{20} = 1,0387$ ;  $n_D^{20} = 1,5655$ .

Найдено  $MR_D = 49,516$

Вычислено  $MR_D = 48,453$

$ME = 1,062$

10,74 мг вещества; 32,65 мг  $\text{CO}_2$ ; 6,51 мг  $\text{H}_2\text{O}$

17,19 мг вещества; 52,47 мг  $\text{CO}_2$ ; 10,67 мг  $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: C 83,09, 83,29; H 6,78, 6,93

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ . Вычислено %: C 83,55

## Определение молекулярного веса криоскопическим методом

0,342 г вещества; 17,865 г бензола;  $\Delta t = 0,650$

Найдено  $M = 149,3$

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ . Вычислено  $M = 158,0$

## Определение гидроксильной группы по Церевитинову

0,0788 г вещества;  $P = 731$  мм;  $T = 12^\circ$

Найдено:  $11,70 \text{ см}^3 \text{ CH}_4$

$\text{C}_{11}\text{H}_9(\text{OH})$ . Вычислено:  $11,97 \text{ см}^3 \text{ CH}_4$

В литературе фенилвинилэтинилкарбинол описан <sup>(6)</sup> со следующими константами: т. кип.  $119^\circ$  (4 мм);  $d_4^{17} = 1,0453$ ;  $n_D^{17} = 1,57467$ .

Для идентификации мы синтезировали фенилвинилэтинилкарбинол с помощью реакции Гриньяра. Свойства полученного карбинола полностью совпали с показателями карбинола, синтезированного по методу Реппе.

Нами изыскиваются пути увеличения выходов винилэтинилкарбинолов при синтезе их с катализатором Реппе.

Тбилисский государственный университет  
им. И. В. Сталина

Поступило  
30 III 1950

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 683 (1938). <sup>2</sup> А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 37, 653 (1906). <sup>3</sup> W. Rerpe, Modern Plastics, 170, Febr. (1946). <sup>4</sup> И. М. Гвердцители, ДАН, 60, № 1 (1948). <sup>5</sup> H. Carothers and A. Jacobson, Journ. Am. Chem. Soc., 55, 1097 (1933). <sup>6</sup> Ю. С. Залкинд и А. И. Куликов, ЖОХ, 7, 643 (1945).