

И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ

СИНТЕЗ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

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

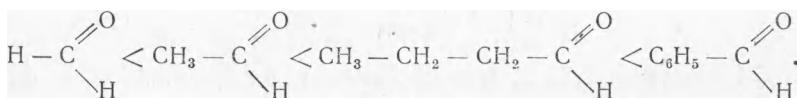
И. Н. Назаров (¹), используя предложенную А. Е. Фаворским (²) реакцию, синтезировал ряд винилэтинилкарбинолов из винилацетилена и кетонов. Этот метод нельзя было приложить к альдегидам, так как под действием едкого кали альдегиды осмоляются; поэтому синтез вторичных винилэтинилкарбинолов приходилось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

Целью настоящей работы является использование реакции Реппе (³) как удобного метода для техники и синтез из винилацетилена и альдегидов винилэтинилкарбинолов.

Ранее мы сообщили (⁴) о возможности использования этой реакции для синтеза первичного винилпропаргилового спирта из формальдегида и винилацетилена 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 Гриньару, 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 винилацетилена.

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

фильтрованием. Эфирный раствор сушился над сухим сернокислым 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 $MR_D = 29,08$
 $\underline{ME = 0,81}$
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_6H_8O . Вычислено $M = 96$

Определение гидроксильной группы по Церевитинову

0,0984 г вещества; $P = 733,5$ мм; $T = 13^\circ$
Найдено: 25,2 $cm^3 CH_4$
 $C_6H_7(OH)$. Вычислено: 26,0 $cm^3 CH_4$

Метилвинилэтинилкарбинол в литературе описан⁽⁵⁾ 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 винилацетиlena. 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 сернокислым 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 $MR_D = 38,219$
 $\underline{MF = 0,564}$
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 см³ CH₄

C₆H₁₁(OH). Вычислено: 13,3 см³ CH₄

Пропиленвинилэтинилкарбинол в литературе описан⁽⁵⁾ и имеет следующие константы: т. кип. 75—76° (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 $d_{20}^{20} = 1,0387$; $n_D^{20} = 1,5655$.

Найдено $MR_D = 49,516$

Вычислено $MR_D = 48,453$

$ME = 1,062$

10,74 мг вещества; 32,65 мг CO₂; 6,51 мг H₂O

17,19 мг вещества; 52,47 мг CO₂; 10,67 мг H₂O

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

C₁₁H₁₀O. Вычислено %: C 83,55

Определение молекулярного веса криоскопическим методом

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

Найдено $M = 149,3$

C₁₁H₁₀O. Вычислено $M = 158,0$

Определение гидроксильной группы по Церевитинову

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

Найдено: 11,70 см³ CH₄

C₁₁H₉(OH). Вычислено: 11,97 см³ CH₄

В литературе фенилвинилэтинилкарбинол описан⁽⁶⁾ со следующими константами: т. кип. 119° (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 совпадали 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

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