

Действительный член АН Арм.ССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ,  
Н. А. МЕДЗЫХОВСКАЯ, В. П. ШИШКОВ и В. П. БАБОТИНА

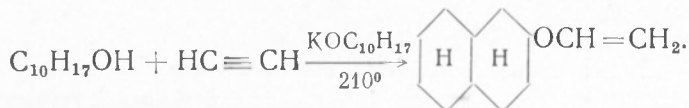
### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИНИЛОВОГО ЭФИРА $\beta$ -ДЕКАЛОЛА

Простые виниловые эфиры были впервые получены А. М. Бутлеровым (1). Ряд виниловых эфиров получен А. Сабанеевым прямым взаимодействием ацетилена со спиртами и фенолом (2). А. Е. Фаворский при изучении изомерных превращений ацетиленовых углеводородов получил  $\alpha$ -метилвинилэтиловый эфир (3). Основное развитие реакция винилирования получила в работах школы А. Е. Фаворского.

Простота и легкость осуществления реакции винилирования, а также значительная реакционная способность виниловых эфиров привлекли большой интерес к этой реакции. М. Ф. Шостаковский с сотр. синтезировали ряд виниловых эфиров первичных спиртов (4-6) и некоторых фенолов (7, 8). В литературе почти отсутствуют сведения о получении виниловых эфиров вторичных и третичных спиртов, особенно спиртов с числом углеродных атомов больше пяти.

Нами изучена реакция винилирования  $\beta$ -декалола — вторичного циклического алкоголя.

В отличие от известного общего метода получения виниловых эфиров, винилирование  $\beta$ -декалола протекает с достаточно хорошим выходом уже при нормальном давлении в присутствии калий алкоголята  $\beta$ -декалола.



Реакция винилирования  $\beta$ -декалола в этих условиях приобретает наибольшую скорость при 215°. Следует отметить, что в присутствии порошкообразного едкого кали при начальной температуре 180° образование винилового эфира  $\beta$ -декалола не имеет места. Опыты винилирования  $\beta$ -декалола проводились в стекле и в металлической колонне.

Винилирование  $\beta$ -декалола в стекле. Исходным  $\beta$ -декалолом служил цис- $\beta$ -декалол с т. пл. 105°, выделенный из смеси изомеров, полученных гидрированием  $\beta$ -нафтола. Опыт проводился в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и газоподводящей трубкой.

В колбу вносилось 15,4 г  $\beta$ -декалола и в качестве растворителя 93 г толуола. В подогретый до 80—90° раствор небольшими порциями вводился металлический калий в количестве 4 г. Перед прибавлением последней порции металлического калия в реакционную колбу было внесено еще 138,6 г  $\beta$ -декалола. По растворении всего количества

металлического калия толуол был отогнан, затем содержимое колбы было нагрето до  $210^{\circ}$ , и при этой температуре при постоянном перемешивании через газоподводящую трубку в колбу подавался ацетилен в течение 15 час. Температура при винилировании поддерживалась в пределах  $210-220^{\circ}$ . Продукт реакции — жидкость темнокоричневого цвета — перегонялся в вакууме. Отогнано дистиллата 100,8 г в интервале  $105-135^{\circ}$  (10 мм), основная масса отгонялась при  $105-107^{\circ}$  (10 мм). При вторичной перегонке получено: 1)  $60-89^{\circ}$  (6 мм),  $n_D^{20}$  1,4990, 5,8 г; 2)  $93-95^{\circ}$  (6 мм),  $n_D^{20}$  1,4901, 87,92 г; 3) остаток 6,5 г.

Фракция  $93-95^{\circ}$  (6 мм) представляет собой виниловый эфир  $\beta$ -декалола с незначительной примесью исходного  $\beta$ -декалола. Выход 48% от теоретического, считая на весь взятый в реакцию  $\beta$ -декалол.

Для полного освобождения от следов исходного спирта полученный виниловый эфир нагревался с металлическим натрием и снова перегонялся. Константы чистого винилового эфира: т. кип.  $94,5^{\circ}$  (6 мм);  $d_4^{20}$  0,9516;  $n_D^{20}$  1,4901; найдено  $MR_D$  54,70; для  $C_{12}H_{20}O$  вычислено  $MR_D$  54,39. Представляет собой прозрачную жидкость с характерным запахом.

Найдено %: С 79,98; 80,20; Н 11,00; 11,15  
 $C_{12}H_{20}O$ . Вычислено %: С 79,93; Н 11,19

Молекулярный вес (криоскопич.) найдено  $M$  175, 171, 3; для  $C_{12}H_{20}O$  вычислен  $M$  180,16.

Поступило  
23 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 2, 187 (1870). <sup>2</sup> А. Сабанеев, Исследование соединений ацетилена, изд. Моск. ун-та, 1883. <sup>3</sup> А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 20, 518 (1888). <sup>4</sup> А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 13, 1—2 (1943). <sup>5</sup> А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, Тр. Юбил. научн. сессии Ленингр. ун-та, 1946. <sup>6</sup> М. Ф. Шостаковский, Авт. свид. № 64331, 1945. <sup>7</sup> М. Ф. Шостаковский и М. С. Бурмистрова, ЖПХ, 14, 4 (1942). <sup>8</sup> М. Ф. Шостаковский, В. П. Шишков и М. Г. Зеленская, ЖОХ, 24, 11, 1166 (1951).