

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Мкрян, В. О. Бабаян и Н. А. Папазян

Соединения ацетиленового ряда из 1,3-дихлорбутена-2

Сообщение III. Новый лабораторный способ получения метил-ацетилена

Применяемые лабораторные способы получения однозамещенных углеводородов ацетиленового ряда, в том числе и способы получения метилацетилена, разделяются на следующие две основные группы:

1) способы, основанные на отщеплении галоидоводорода от соответствующих галоидопроизводных углеводородов предельного и этиленового рядов;

2) способы, основанные на алкилировании ацетилена.

Для получения метилацетилена по способам первой группы были применены различные хлор- и бромпроизводные пропана и пропилена [1]. В качестве галоидоводородоотщепляющего агента применялись обычно спиртовой раствор едкого кали, алкоголят натрия или амид натрия.

Наиболее пригодными из указанных галоидопроизводных, в смысле сравнительной легкости отщепления галоидоводорода и чистоты получаемого продукта, оказались бромиды следующего строения:



Однако, если учесть малую доступность этих соединений, становятся ясными трудности, связанные с приготовлением сравнительно больших количеств метилацетилена по способам первой группы.

Более удобными оказались способы, принадлежащие ко второй группе.

Так, согласно работе Лебо и Пикона [2], метилацетилен получается почти с количественным выходом действием иодистого метила на ацетиленид натрия в жидком аммиаке.

Указывалось [3], что этим способом удастся получить чистый метилацетилен в противоположность способам дегидрогалогенирования, при применении которых метилацетилен получается с примесью аллена.

Однако дальнейшее детальное изучение способа получения алкилацетиленов по Лебо и Пикону показало, что и здесь образуется



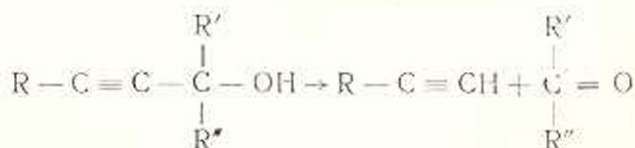
ряд побочных продуктов, а именно: амины, спирты, эфиры и диалкилацетилены [4]. Следует отметить, что при проведении реакции в умеренных условиях, при обыкновенном давлении и температуре кипения жидкого аммиака, образование побочных продуктов сильно снижается.

Отрицательным моментом данной реакции в случае ее применения для получения метилацетилена является, главным образом, то обстоятельство, что здесь исключается возможность использования вместо бромистого или иодистого метила более дешевого хлористого метила, так как температура кипения последнего близка к температуре кипения метилацетилена, что затрудняет их разделение.

Применение в качестве метилирующего средства диметилсульфата в растворе эфира [5], а еще лучше в жидком аммиаке [4], несколько улучшило положение, однако, получение метилацетилена алкилированием ацетилена в сравнительно больших масштабах до настоящего времени остается трудной задачей.

Кроме вышеуказанных общих способов получения однозамещенных углеводородов ацетиленового ряда существуют и другие реакции, при которых получают эти углеводороды. Однако эти реакции по разным причинам не приобрели препаративного значения.

Реакцией такого порядка и является расщепление спиртов ацетиленового ряда, происходящее под действием порошкообразного или водного едкого кали [6] по следующей схеме:

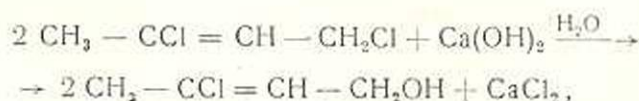


(где R, R', R'' алкил, арил или водород).

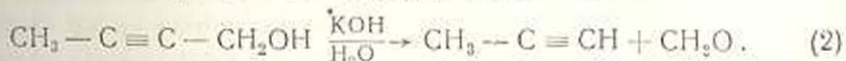
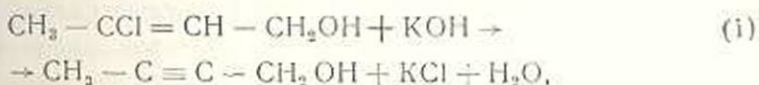
Данная реакция не приобрела препаративного значения для получения ацетиленовых углеводородов вследствие того, что ацетиленовые спирты сами синтезировались, исходя из тех же углеводородов или из других, мало доступных веществ.

Получение одним из авторов настоящей работы [7] бутин-2-ола-1 из доступного 1,3-дихлорбутена-2 открыло возможность разработки удобного способа получения метил-ацетилена, исходя из того же 1,3-дихлорбутена-2. Этот способ был осуществлен нами следующим путем.

Действием известкового молока 1,3-дихлорбутен-2 омылялся в 3-хлорбутен-2-ол-1:

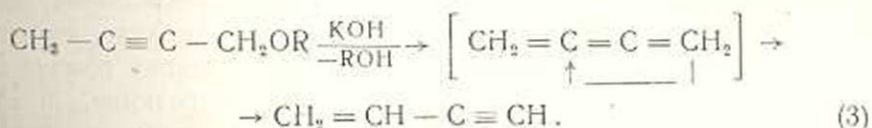


затем хлорбутенол подвергался действию избытка едкого кали в изоамиловом спирте, при этом последовательно осуществлялись следующие две реакции:



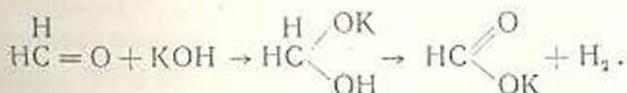
Из прежних данных [7] нам было известно, что реакция (1) идет весьма гладко при действии едкого кали на 3-хлорбутен-2-ол-1 в этиловом спирте и расщепление образовавшегося бутин-2-ола-1 в этих условиях не происходит. Для расщепления бутин-2-ола-1 требовалась более высокая температура, чем та, которая могла быть достигнута при употреблении этилового спирта в качестве растворителя. Поэтому при выборе растворителя для проведения указанных выше реакций (1) и (2) в одной операции, мы остановились на изоамиловом спирте, при котором обе реакции удалось провести одинаково успешно.

Работа с техническим 3-хлорбутен-2-олом-1, в котором возможно присутствие 1,3-дихлорбутена-2 создает условия образования эфиров бутин-2-ола-1 [8], наличие которых в присутствии сухого едкого кали может послужить причиной образования винилацетилена [9] согласно реакции:



Учитывая это, реакции (1) и (2) хотя и производились в одной реакционной колбе, но велись поочередно. Сначала нагреванием реакционной смеси на водяной бане осуществляется реакция (1), при которой выделения газа не происходит, а затем, когда вследствие реакции (1) образуется значительное количество воды, сухой едкий кали превращается в водный и расщепление образующихся эфиров по реакции (3) не может иметь места [9], температура реакционной смеси поднимается. При этом протекает уже реакция расщепления образовавшегося бутин-2-ола-1 на метилацетилен и формальдегид по реакции (2).

Следует отметить, что образующийся по реакции (2) формальдегид в выбранных условиях не выделяется в свободном виде, а частично осмоляется, частично же (около 30%) превращается в муравьинокислый калий с выделением свободного водорода согласно реакции:



Присутствие муравьинокислого калия в продуктах реакции доказано получением из него этилового эфира муравьиной кислоты действием спиртового раствора хлористого водорода на выделенный в смеси с хлористым калием муравьинокислый калий.

Наличие водорода в получаемой газовой смеси подтверждается свойствами и анализом газа не погдощенного аммиачным раствором полухлористой меди и аммиачным раствором окиси серебра.

Полученный метилацетилен отделялся от водорода путем конденсации. С этой целью полученная при реакции газовая смесь подвергалась охлаждению в змеевике, находящемся в сосуде Дьюара при $-60 \div -65^\circ$.

Выход метилацетилена составляет 69,5% теории.

Полученный метилацетилен охарактеризован температурой кипения, образованием медных и серебряных производных, а также получением из него диметилдиацетилена, описанным в литературе способом [10].

Экспериментальная часть

Омыление 1,3-дихлорбутена-2 в 3-хлорбутен-2-ол-1

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, бралось 200 г дихлорбутена, 350 мл воды и 65 г сухой гашеной извести. Содержимое колбы при непрерывном, интенсивном перемешивании нагревалось на кипящей водяной бане до завершения реакции, что можно наблюдать по прояснению реакционной смеси. Реакция обычно длится 5—6 часов. Масляной слой, после окончания реакции, отделялся от водного (при наличии взвеси после фильтрования на Бюхнеровской воронке), сушился над прокаленным сернокислым натрием и фракционировался из колбы с елочным дефлегматором.

В результате фракционирования продукта 5 опытов (от переработки 1 кг 1,3-дихлорбутена-2) получалось 551 г, описанного ранее А. Л. Клебанским [12], 3-хлорбутен-2-ол-1 (фракция т. кип. $156-162^\circ$ при 680 мм), что составляет 64,7% теории. Выделено также 45,5 г исходного дихлорбутена (фракция т. кип. $124-127^\circ$ при 680 мм). Таким образом, считая на израсходованный дихлорбутен, выход хлорбутенола составляет 68% теории.

Выделением побочных продуктов данной реакции—метилвинилкетона [11] и получающегося в значительном количестве дихлорбутенилового эфира [12]—мы не занимались.

Получение метилацетилена действием едкого кали на 3-хлорбутен-2-ол-1

В круглодонную, однотубусную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром, всыпалось 225 г измельченного, сухого едкого кали и к нему прибавлялось 300 г изоамилового спирта, а затем 160 г све-

жеперегнанного 3-хлорбутен-2-ола-1 (т. кип. $156-162^{\circ}$ при 680 мм). Температура реакционной смеси контролировалась погруженным в реакционную смесь термометром. Содержимое колбы нагревалось на водяной бане до температуры, не превышающей 90° . При этом наблюдалось обильное выделение хлористого калия и практически не наблюдалось выделения газа. После 4-х часового нагревания на водяной бане мешалка заменялась обратным холодильником, верхний конец которого через водяной счетчик и U-образную хлоркальцевую трубку соединялся с змеевиком, находящимся в цилиндрическом, литровом сосуде Дьюара. Другой конец змеевика через U-образную хлоркальцевую трубку и водяной счетчик сообщался с атмосферой. Змеевик, находящийся в сосуде Дьюара, охлаждался смесью ацетона и твердой углекислоты; температура охлаждающей смеси поддерживалась в пределах $-60 \div -70^{\circ}$. После этого нагревание реакционной колбы продолжалось на масляной бане, температура которой постепенно повышалась до $140-150^{\circ}$, так, чтобы реакционная смесь кипела (т. кип. $118-122^{\circ}$). При этом наблюдалось интенсивное выделение газа, больше половины которого конденсировалось в змеевике. Скорость выделения газа регулируется температурой масляной бани.

Реакция длится в течение 12-15 часов в зависимости от интенсивности нагревания.

Сконденсированная в змеевике жидкость кипит и почти полностью превращается в газ при $-21,5 \div -19^{\circ}$ при 680 мм (термометр в жидкости).

Получающийся газ почти полностью поглощается раствором Илосвая, образуя характерное медное взрывчатое соединение лимонно-желтого цвета, а с аммиачным раствором окиси серебра дает белое соединение ацетиленида серебра.

В особом, аналогичном опыте для выяснения выхода, полученный метилацетилен конденсировался в специальном змеевике, приготовленном для запаивания, а отходящие газы собирались в газгольдере. В результате получено 41,4 г жидкого метилацетилена, что составляет 69,5% теории, считая на 3-хлорбутен-2-ол-1. В газгольдере было собрано 13,2 л газа при 16° и 680 мм давления.

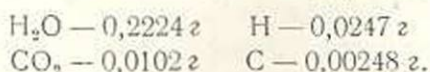
Превращение метилацетилена в диметилдиацетилен. Некоторое количество медного производного метилацетилена, полученного действием метилацетилена на аммиачный раствор полухлористой меди и высушенного в вакууме, подвергалось действию красной кровяной соли по способу, описанному в литературе [10].

При этом получено белое легколетучее кристаллическое вещество с т. плав. 64° (диметилдиацетилен).

Исследование отходящих газов. В отдельном опыте взаимодействия 54 г 3-хлорбутен-2-ола-1 с едким кали конденсация метилацетилена не производилась и все собранное в газгольдере количество газа (16 л при 16° и 680 мм) многократно пропускалось через аммиач-

ный раствор полухлористой меди, а затем через аммиачный раствор окиси серебра до полного прекращения поглощения. В результате осталось непоглощенным 4,5 л газа. При пропускании тонкой струей он горит бесцветным пламенем, смешанный с воздухом образует взрывчатую смесь, которая при поджигании взрывается. При пропускании газа над окисью меди при 280—300° последняя полностью восстанавливается.

Сжигание 500 мл этого газа дало следующие результаты:



Вышеуказанные свойства и анализ свидетельствуют о наличии в исследованном газе большого количества свободного водорода.

Исследование продуктов, оставшихся в реакционной колбе после расщепления. Содержимое реакционной колбы (см. описание первого опыта), после прекращения выделения газа, подвергалось перегонке с водяным паром. Отогнавшееся масло отделено от водного слоя высушено над прокаленным сернистым натрием и разогнано при 680 мм. Получены следующие фракции.

- I до 130° (в основном 126—128°) — 272,0 г
- II 130—137° (в основном 136—137°) — 6,6 г
- III выше 137° — 3,6 г.

Фракция I представляет собой отработанный изоамиловый спирт, а II фракция в основном является образовавшимся в процессе, но неуспевшим расщепиться бутинолом (т. кип. бутин-2-ол-1 — 136—137° при 680 мм). Как первая, так и вторая фракции употреблялись для повторного получения метилацетилена.

После отгонки с водяным паром, оставшийся в колбе водный раствор (взятого избытка едкого кали и полученных вследствие реакции солей) был отделен от вязкой смолы, нейтрализован соляной кислотой и выпарен на водяной бане досуха. Полученная смесь солей разложена в перегонной колбе 150 г 36 процентной соляной кислоты и жидкая часть полностью отогнана от сухих солей на масляной бане.

Полученный отгон с т. кип. 104°, с резким запахом муравьиной кислоты, являлся смесью муравьиной и соляной кислот. Отгон был нейтрализован раствором едкого кали и выпарен на водяной бане. Полученная смесь солей после сушки над хлористым кальцием весила 111,7 г.

К полученному продукту в колбе с обратным холодильником было прибавлено 125 г раствора хлористого водорода в спирте, в котором было растворено 43 г хлористого водорода. Смесь кипятилась на водяной бане в течение 5—6 часов, а затем была разогнана на водяной бане. После повторного фракционирования из колбы с дефлегматором выделено 27,8 г вещества, кипящего при 50—51,5°, при 680 мм.

Вещество представляет собой этиловый эфир муравьиной кислоты.

В ы в о д ы

1. Разработан новый, удобный лабораторный способ получения метилацетилен, исходя из доступного 1,3-дихлорбутена-2.

Выход метилацетилен составляет около 70%, считая на промежуточный хлорбутенол и около 45%, из расчета на исходный дихлорбутен.

Разработанный способ дает возможность получения сравнительно больших количеств метилацетилен.

2. Показано, что ожидаемый при расщеплении бутин-2-ола-1, формальдегид в условиях осуществляемой реакции не выделяется в свободном виде, а отчасти осмоляется, частично же (около 30%) превращается в муравьинокислый калий с выделением свободного водорода.

3. Метилацетилен отделяется от примесей путем конденсации.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Поступило 7 III 1952

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Марковников В. В. *Ann* **118**, 332 (1861); Sawitsch, *Ann.*, **119**, 186 (1861); Reboul, *Ann. Chim.* [5] **14**, 463, 477, 481 (1878); Friedel, *Ann.*, **134**, 262 (1865).
2. Lebeau, Picon, *Compt. rend.*, **156**, 1077 (1913).
3. Hurd, Meinert, Spence, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1138 (1936).
4. Vaughn, Hennion, Vogt, Newland, *J. Org. Chem.*, **2**, 1 (1937).
5. Bourguet, *Compt. rend.*, **179**, 685 (1924); *Ann. Chim.*, [10] **3**, 325 (1925).
6. Фаворский А. Е. *ЖРХО*, **37**, 643 (1905); Henry, *Ber.*, **8**, 399 (1875); Bayer und Co. герм. пат. 285770; *Zbl.*, **1915**, II, 508.
7. Мкрян Г. М. *Изв. АН Армянской ССР, естеств. науки*, № 4, 1947.
8. Мкрян Г. М. *Изв. АН Армянской ССР*, т. 1, № 3, 1948.
9. Мкрян Г. М. *Доклады АН Армянской ССР*, IX, № 3, 111 (1948).
10. Griner, *Ann. Chim.*, [6], **26**, 354 (1892).
11. Тищенко Д. В. *ЖОХ*, **7**, 658 (1937).
12. Клебанский А. Л., Чевычалова К. К. *Синт. каучук*, **4**, № 6, 16 (1935).

Գ. Մ. Մկրտչյան, Վ. Հ. Բաբայան եւ Ն. Ա. Փափազյան

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1,3 — ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ — 2-ԻՑ

Հաղորդում III. Մերիլացեթիլենի ստացման նոր լաբորատորական եղանակ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մշակված է մեթիլացեթիլենի ստացման նոր և հարմար լաբորատորական եղանակ, ելնելով մասշտիբ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ից:

Մեթիլացեթիլենի ստացումն իրագործված է երկու օպերիացիաների միջոցով: Սկզբում կրակաթով հիդրոլիզի ենթարկելով դիքլորբուտենը վեր է ածվում 3-քլորբուտեն-2-ոլ-1-ի, իսկ հետո վերջինս իզոլամիլ սպիրտի

ներկայությունը ենթարկվում է կծու կալիումի ներդրություններ, քստորում մեթիլացեաթիլենն ստացվում է քլորբուտենոլից կծու կալիումի ներդրությունը ստացվող բուտին-2-ոլ-1-ի ճեղքման հետևանքով:

Մեթիլացեաթիլենի ելուրդը միջանկյալ պրոպուլա քլորբուտենոլի վրա հաշված՝ կազմում է մոտ 70% , իսկ ելանյութի քլորբուտենոլի վրա հաշված՝ մոտ 45% :

Մշակված եղանակը հնարավորություն է տալիս մեթիլացեաթիլեն ստանալ համեմատաբար մեծ քանակություներով:

Յույց է տրված նաև, որ բուտին-2-ոլ-1-ի ճեղքման հետևանքով ստացվող ֆորմալդեհիդը սեակցիայի պայմաններում չի անջատվում ազատ փրճակում, այլ մասամբ խեմանում է, մասամբ էլ (մոտ 30% -ով) վեր է ածվում միջնաթթվական կալիումի, անջատելով ազատ ջրածին:

Մեթիլացեաթիլենը զազային խառնուրդից առանձնացված է կոնդենսացման միջոցով: