

В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян и Н. Г. Мушегян

Синтез ацетиленовых γ -гликолей в среде бензола

Синтезу ацетиленовых γ -гликолей путем конденсации кетонов с ацетиленом посвящено довольно много работ.

Бабаян на основе синтеза ацетиленовых спиртов из кетонов и ацетилена в присутствии едкого кали в качестве конденсирующего агента (метод Фаворского [1]) был разработан быстрый и легкий способ синтеза ацетиленовых γ -гликолей симметричного и несимметричного строения [2] в среде эфира при 13—15°.

Петров, Митрофанова и Лесючевская [3] установили, что конденсация ацетилена с кетонами, не содержащими метильных групп и поэтому не склонными к дегидратационной конденсации, протекает и в отсутствие растворителей, при 15°. В случае же ацетона и метилэтилкетона реакция в отсутствие растворителя не протекает.

Было интересно выяснить возможность применения бензола вместо эфира и, в частности, в случае кетонов, содержащих метильные группы, к которым метод Петрова и его сотрудников оказался неприменимым.

Нами была проведена конденсация ацетона и метилэтилкетона с ацетиленом в среде бензола при комнатной температуре.

Влияние количества бензола на выход гликоля (соотношения к ацетону: 8,3:1; 12,5:1; 16,6:1) и едкого кали (соотношения к ацетону: 1,66:1; 2,33:1; 3:1) и продолжительности контакта (от 3 до 48 часов) подробно выяснены на примере конденсации ацетона с ацетиленом. Оптимальным количеством бензола оказалось тринадцатикратное, а едкого кали—трехкратное по отношению к ацетону. Оптимальная продолжительность контакта—5 часов.

Через смесь кетона и едкого кали в бензоле, при постоянном взбалтывании, пропускался ток сухого технического ацетилена почти с той скоростью, с какой происходило его реагирование с кетоном. Не вступивший в реакцию ацетилен собирался в газометр. Расход ацетилена в лучших наших опытах по синтезу 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 составлял 7 л на 24 г ацетона (114%, теоретического количества—6,34 л, из коих 4,64 л на конденсацию с ацетиленом и 1,7 л—на растворение в бензоле*). Более половины расходуемого ацетилена поглощалось в течение 1—1,5 часов с момента начала пропускания тока газа, причем за первые 15—20 минут ацетилена поглощалось очень немного.

* Растворимость ацетилена в бензоле при 4° и 755 мм составляет 0,744 г в 100 г бензола, что для нашего случая—300 г бензола—составит 1,92 л [4].

В ходе реакции наблюдалось разогревание реакционной смеси, постепенно загустевавшей в желеобразную массу. Гидролиз производился по истечении 3—48 часов. При оставлении реакционной смеси на 5, 8, 16 и 48 часов до гидролиза выходы диола оказались практически одинаковыми, оставление же на время менее 5 часов резко снижало выходы. В случае метилэтилкетона лучший выход диола в 5 опытах был получен при оставлении на 16 часов.

Во всех случаях реакционная смесь разлагалась водой, бензольный слой нейтрализовался углекислым газом, фильтровался и отгонялся бензол. В случае ацетона остаток, который закристаллизовывался, отсасывался и промывался легким бензином. Оставшиеся кристаллы представляли собой чистый ацетиленовый гликоль. Было установлено, что в водном слое остается 1—3 г гликоля, который извлекался эфиром. В случае метилэтилкетона после отгонки бензола и ацетиленового спирта выделялась фракция соответствующего диола. Количество ацетиленового спирта, получающегося наряду с ацетиленовым гликолем, нами не определялось.

Получаемый обратно бензол многократно применялся для новых синтезов без высушивания. Заметного снижения выходов ацетиленовых гликолей при этом не было.

В ряде опытов с ацетоном остаток после отгонки бензола представлял собою густую, темного цвета жидкость, в большинстве случаев не содержащую диола. Перегонкой этого остатка в вакууме были выделены: изофорон с температурой кипения $204,5\text{--}206^\circ/685\text{ мм}$; $66\text{--}67^\circ/3\text{ мм}$ (данные элементарного анализа: $d_4^{20} = 0,9221$; $n_D^{20} = 1,4784$), охарактеризованный через семикарбазон, и белоснежное кристаллическое вещество с температурой плавления 127° . На основании данных элементарного анализа для последнего устанавливается эмпирическая формула $C_{16}H_{21}O_2$: продукт конденсации пяти молекул ацетона с отщеплением трех молекул воды [5].

При проведении контрольных опытов конденсации ацетона в отсутствие ацетилена в среде бензола и эфира были получены аналогичные результаты. Выход обоих продуктов довольно хороший, а в некоторых опытах они являются главными продуктами конденсации ацетона. Выяснению причин и механизма дегидратационной конденсации в условиях наших опытов будет посвящено отдельное исследование.

При проведении настоящей работы нами было наблюденено энергичное, иногда бурное, почти количественное выделение ацетилена (образование ацетиленида меди с раствором Илосвая) при гидролизе реакционной массы со значительным ее разогреванием.

Для проверки этого наблюдения были проведены специальные опыты как в среде бензола, так и в среде эфира в отсутствие ацетона. Поглощение ацетилена едким кали и почти количественное его выделение при действии воды имели место и в этих случаях при различных соотношениях $KOH : C_6H_6$ (1 : 4; 1 : 2/3; 1 : 1).

Гвердцителли [6] сделано аналогичное наблюдение, легшее в основу его толкования механизма реакции Фавровского — получения ацетиленовых спиртов.

Экспериментальная часть

2,5-Диметилгексин-3-диол-2,5. Данные опытов с ацетоном приведены в помещаемой ниже таблице. Описание опытов с метилэтилкетонном дается отдельно.

Таблица опытов по синтезу 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5

№ серий опытов	Количество в г			Количество ацетилена в литрах		Продолж. пропуск. ацетилена в часах	Продолж. оставле- ния до гидролиза	Выход диола	
	ацето- на	едкого кали	бензола	пропущено	получено обратно			в г	в %
1	24	72	300	8,0	1,0	1,0	3,0	10,00	34,0
2	"	"	"	8,0	0,5	3,5	5,0	12,7	43,0
3а	"	"	"	7,5	0,5	2,5	5,0	17,1	58,3
б	"	"	"	8,0	0,5	2,5	16,0	17,3	8,8
4а	"	"	"	7,0	1,0	1,0	8,0	16,8	57,1
б	48	144	600	10,25	0,5	6,0	48,0	30,0	51,0
5а	24	72	200	5,0	0,5	3,5	5,0	13,7	46,6
б	"	"	"	6,5	1,0	3,5	18,0	14,7	50,0
в	"	"	"	9,0	1,0	3,75	16,0	13,8	45,2
б	"	"	400	8,0	1,0	4,5	5,0	14,3	48,8
7а	"	40	300	6,5	1,5	4,0	18,0	6,2	21,1
б	"	"	"	6,75	0,75	2,5	5,0	7,0	23,1
8а	"	56	"	7,0	0,5	4,25	5,0	8,4	28,0

3,6-Диметилгексин-4-диол-3,6. В реакцию взято 20 г метилэтилкетона и 60 г растертого в порошок едкого кали в 300 мл бензола. В начале пропускания тока ацетилена реакционная смесь заметно разогревалась, к концу же реакции, через 3—4 часа, превращалась в густую желеобразную массу. Ацетилена поглотилось 4 л. Гидролиз произведен через 16 часов 125 мл воды. После обработки бензольного слоя указанным выше способом и отгонки бензола и ацетиленового спирта выделено 14,9 г (63,1% теории) диола с т. пл. 54°С, т. кип. 208—214°/680 мм.

Кристаллическое вещество C₁₅H₂₄O₂. А) В реакцию взято 120 г ацетона и 360 г КОН в 1500 мл бензола. При постоянном взбалтывании за два дня в течение 20 часов в смесь пропущено всего 22,5 л ацетилена. Гидролиз сопровождался бурным выделением ацетилена. После отделения бензольного слоя, нейтрализации CO₂ и отгонки бензола остаток — густая, темнокоричневого цвета жидкость — не закристаллизовался. Перегонкой в вакууме из него были получены фракции:

1. 80—82°/9 мм—40,1 г,
2. 130—170°/8 мм—39 г, желтого цвета, густая малоподвижная жидкость (консистенции меда),
3. Остаток—смола, 20,8 г.

Вторая фракция была перегнана вторично и собрана при 140—150°/8 мм. При стоянии из нее выпали кристаллы, количество которых со временем все увеличивалось. После перекристаллизации из спирта белоснежные кристаллы плавилась при 127°.

Элементарный анализ как чистых кристаллов, так и образца незакристаллизовавшейся фракции показал их идентичность.

Найдено %: С 76,02; 76,00; Н 10,32; 10,11
 $C_{16}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 76,22; Н 10,17.

М найдено (по Раству) 230,6. Вычислено М — 236,3. Определение гидроксильных групп по Терентьеву—2 ОН.

Б) Взято 48 г ацетона и 144 г КОН в 200 мл бензола. В реакционную массу ацетилен не пропущен. После обычной обработки перегонкой получены фракции: 1. до 80°/26 мм—1 г; 2. 105—107°/25 мм—12 г; 3. 160—170°/9 мм—10 г; 4. остаток—смола, 8 г.

В) Взято 50 г ацетона и 150 г КОН в 500 мл эфира. Ацетилен не пропущен. Получены фракции: 1. 75—80°/6 мм—4,89 г; 2. 80—110°/6 мм—3,2 г; 3. 130—160°/6 мм—16,7 г; 4. остаток—5,45 г.

В ы в о д ы

1. На примере ацетона и метилэтилкетона установлена пригодность бензола как растворителя для получения ацетиленовых γ -гликолей из кетонов и ацетилена. Отработанный бензол без высушивания также пригоден для повторных синтезов гликолей.

2. Установлены оптимальные количества бензола—тринадцатикратное—и едкого кали—трехкратное—по отношению к ацетону. Реакция успешно протекает при комнатной температуре. Оптимальная продолжительность реакции 5 часов.

3. Установлено, что при синтезе 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 образуется также большое количество кристаллического продукта конденсации пяти молекул ацетона с отщеплением трех молекул воды. Тот же продукт получается из ацетона при действии на него едкого кали и в отсутствие ацетилена.

4. Наблюденo поглощение ацетилена едким кали в среде бензола и эфира и количественное его выделение при действии воды.

Վ. Դ. Ազառյան, Չ. Ս. Գյուլի-Գեվորյան և Կ. Գ. Մուսեղյան

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ γ -ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԲԵՆԶՈԼԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կետոններն ացետիլենի հետ կոնդենսելու միջոցով ացետիլենային γ -գլիկոլների սինթեզին բավականին շատ աշխատանքներ են նվիրված:

Կծու կալիումի՝ որպես կոնդենսող միջոցի ներկայությամբ կետոններից և ացետիլենից ացետիլենային սպիրտներ սինթեզելու Ֆավորսկու եղանակի հիման վրա Բարայանը մշակել է եթերի միջավայրում 13—15°-ում ացետիլենային γ -գլիկոլների սինթեզի արագ եղանակ:

Պատրոլը և աշխատակիցները պարզել են, որ մեթիլենային խմբեր չպարունակող՝ դեհիդրատացիոն կոնդենսման չհակված կետոնների և ացետիլենի կոնդենսումն ընթանում է նաև լուծիչների բացակայությամբ 15°-ում, իսկ ացետոնի և մեթիլէթիլկետոնի դեպքում ռեակցիան լուծիչի բացակայությամբ չի ընթանում ինչպես 15°-ում, նույնպես և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում. սպասվող գլիկոլների փոխարեն ստացվում են կետոնների դեհիդրատացիոն կոնդենսման պրոդուկտներ:

Մենք հետաքրքիր համարեցինք պարզել լուծիչ եթերը բենզոլով փոխարինելու հնարավորությունը: Այդ նպատակով բենզոլի միջավայրում սենյակի շերմաստիճանում ացետիլենի հետ կոնդենսել ենք ացետոնը և մեթիլէթիլկետոնը: Ացետիլենի հետ ացետոնի կոնդենսման օրինակի վրա մանրամասն պարզել ենք բենզոլի և կծու կալիումի հարաբերությունը կետոնի նկատմամբ և կոնտակտի բարենպաստ տեղումը:

Մեր ստացած գլիկոլների առավելագույն ելքը եղել է տեսականի 63,1%: Փորձարկված կետոնների օրինակի վրա ցույց է տրված, որ բենզոլը, որպես լուծիչ, պիտանի է ացետիլենային գլիկոլների ստանալու համար: Փորձերից հետո ստացվող բենզոլը առանց չորացնելու պիտանի է կրկնողական սինթեզների համար, ըստ որում գրանից գլիկոլների ելքը չի նվազում:

Պարզել ենք, որ 2,5-դիմեթիլհեքսին-3-դիոլ-2,5-ի սինթեզի ժամանակ գոյանում է նաև մեծ քանակությամբ բյուրեղական մի նյութ՝ ջրի երեք մոլեկուլ կորցնելով ացետոնի հինգ մոլեկուլների կոնդենսման պրոդուկտը: Այդ նույն նյութն ացետոնից ստացվում է նրա վրա ացետիլենի բացակայությամբ կծու կալիում աղքելիս ևս:

Նկատել ենք, որ կծու կալիումը բենզոլի և եթերի միջավայրում կլանում է ացետիլեն, գոյացնելով ացետիլենիդ, և ջրով ազդելիս այն քանակորեն հետ է արձակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Фаворский, ЖРХО 37, 643 (1905); авт. свидет. № 31017.
2. А. Т. Бабаян, ЖОХ 10, 480 (1940); А. Т. Бабаян, Б. Аюпян и Р. С. Гюли-Кевхян, ЖОХ 9, 1631 (1939); Хим. сборник Хим. ин-та АрмФАН 2, 10 (1940); А. Т. Бабаян, ЖОХ 10, 480, 1177 (1940); Докт. диссертация, Ереван, 1944; Изв. АрмФАН 5—6(10—11), 121 (1941).
3. А. Д. Петров, Е. В. Митрофанова и М. В. Лесючевская, ДАН СССР 18, 1, 83 (1949).
4. Garelli, Atti accad. Lincei (6) 2, 120—4, 1925 [С. А. 20, 853, 19.6]; Ю. Ньюланд и Р. Фогт, Химия ацетилена. ИЛ, Москва, 1947, 56.
5. Beilst. 1, 635.
6. И. М. Гвардцители и Ш. Г. Микадзе, ДАН СССР 89, 5, 861 (1953).