

Л. З. Казарян, С. Г. Аветикян

К синтезу некоторых многоатомных ацетиленовых спиртов*

Сообщение IV

Получению ацетиленовых спиртов посвящено множество сообщений.

Синтез ацетиленовых спиртов, гликолей и многоатомных ацетиленовых спиртов, заключающийся в конденсации альдегидов, кетонов или оксикетонов с ацетиленом и его однозамещенными гомологами в виде алкил- или арилацетилена или одноатомными ацетиленовыми спиртами, был осуществлен разными путями.

Многообразие существующих способов синтеза различных ацетиленовых спиртов можно свести к следующим двум типам: конденсация альдегидов, кетонов и оксикетонов с ацетиленовыми углеводородами [1] или ацетиленовыми спиртами [2] в виде их металлических производных [3] и конденсация карбонильных соединений с приведенными выше ацетиленами или оксиацетиленами в присутствии щелочных металлов [4] или щелочей [5].

Другой путь синтеза ацетиленовых спиртов и гликолей, предложенный нами [6], заключался в этинировании альдегидов и кетонов смесью порошкообразных гидроокиси калия и карбида кальция.

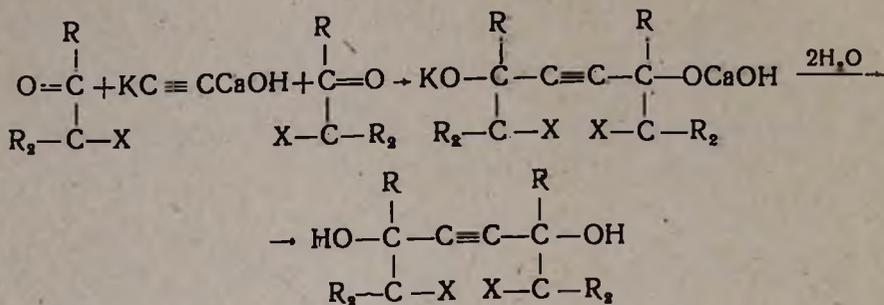
Этим способом были синтезированы 3-метилбутин-1-ол-3, 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5 из ацетона, 2,5-дифенилгексин-3-диол-2,5 из ацетофенона, 1,1,4,4-тетрафенилбутин-2-диол-1,4 из бензофенона, бис-(1-оксициклогексил)ацетилен из циклогексанона, октин-4-диол-3,6 из пропионового альдегида, децин-5-диол-4,7 из масляного альдегида, 2,7-диметилоктин-4-диол-3,6 из изомасляного альдегида и 2,9-диметилдецин-5-диол-2,9 из валерианового альдегида.

В настоящей работе взаимодействием вышеописанной смеси с метилэтилкетонем, пинаколином и диацетоновым спиртом соответственно получены 3,6-диметилоктин-4-диол-3,6; 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диол-3,6 и 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраол-2,4,7,9.

Синтезом перечисленных соединений была показана общность предложенного способа этинирования кетонов, альдегидов, столь склонных к осмолению в присутствии щелочей, а также оксикетонов, приводящего соответственно к образованию дувторичных, дувтретичных ацетиленовых гликолей и четырехатомных ацетиленовых спиртов.

* Доложено на IX научной конференции ВТУЗ-ов Закавказья 28 ноября 1958 г.

Образование перечисленных соединений представляется следующей схемой:



где R = H, любой радикал; X = H, OH, R

Экспериментальная часть

Получение 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6. К раствору 36 г (0,5 моля) метилэтилкетона в 100 мл абсолютного эфира прибавляется смесь 0,25 молей порошкообразного карбида кальция и сухого едкого кали. По истечении нескольких минут наблюдается саморазогревание реакционной смеси. Во избежание осмоления реакционная смесь охлаждается водой (10—12°C). В течение двух-трех часов набухшая реакционная смесь время от времени взбалтывается и оставляется на два дня в неплотно прикрытой реакционной колбе, затем при непрерывном взбалтывании и охлаждении водой разлагается прикапыванием 75 мл воды, отсасывается на нутче, осадок промывается несколько раз небольшими порциями эфира. Из фильтрата, состоящего из двух слоев, отделяется верхний эфирный слой. Водный слой промывается эфиром, и эфирная вытяжка присоединяется к отделенному эфирному слою. Собранные вместе эфирные слои сушатся обезвоженным поташом. После отгонки эфира оставшаяся густая масса весом 28,2 г при 5—6-дневном стоянии выкристаллизуется.

Диол, перекристаллизованный из петролинового эфира, весит 24,8 г или 58,11% от теории.

Т. пл. 54—55°, что соответствует литературным данным [7].

Получение 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диола-3,6 из пинаколина. К суспендированной в 50 мл абсолютного эфира смеси порошкообразных карбида кальция (0,5 моля) и гидроокиси калия (0,5 моля) прикапывается 10 г (0,1 моля) пинаколина, реакционная смесь оставляется при комнатной температуре. По истечении 5—6 дней загустевшая реакционная смесь разлагается 50 мл этилового спирта и насыщается углекислым газом. Полученная смесь нагревается на водяной бане и в горячем виде отфильтровывается, фильтрат выпаривается до половины первоначального объема и переносится в кристаллизатор. Выпавшие кристаллы перекристаллизовываются из воды.

Выход бесцветных кристаллов с т. пл. 65—66° [8], представляющих 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диола-3,6,—6 г или 53,0% от теории.

Получение 2, 4, 7, 9-тетраметилдецин-5-тетраола-2, 4, 7, 9. К смеси порошкообразных карбида кальция (0,2 моля) и гидроокиси калия (0,2 моля), суспензированной в 100 мл абсолютного эфира, в течение часа прикапывается 46,4 г (0,4 моля) диацетонового спирта. Для регулирования скорости реакции реакционная смесь при взбалтывании охлаждается водой; затем, набухшая после двухдневного стояния, разлагается 50 мл воды и отфильтровывается. После отделения эфирного слоя водный слой 3—4 раза экстрагируется небольшими порциями эфира. Объединенные вместе эфирные вытяжки сушатся над прокаленным сульфатом натрия. Желтый маслянистый остаток, полученный после отгонки эфира, через три-четыре дня закристаллизовывается в слегка желтоватые кристаллы весом 26,75 г. Выход перекристаллизованного из петролейного эфира кристаллического продукта с т. пл. 88—89° 23,3 г или 45,1% от теории.

Найдено %: С 64,88; Н 10,25

$C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 65,08; Н 10,15.

В ы в о д ы

1. Ранее нами предложенный способ этинирования альдегидов и кетонов смесью порошкообразных КОН и CaC_2 распространен на метилэтилкетон и пинаколин, что приводит к образованию соответственно 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 и 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диола-3,6.

2. Этинированием диацетонового спирта тем же способом получен неописанный в литературе 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраол-2,4,7,9.

3. Хорошие выходы синтезированных двувторичных, двутретичных ацетиленовых гликолей и четырехатомного ацетиленового спирта говорят об общности предложенного нами способа этинирования.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра общей и физической химии

Поступило 22 II 1960

Լ. Զ. Ղազարյան, Ս. Գ. Ավետիսյան

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԲԱԶՄԱՏՈՄ ԱԼԿՈՂՈԼՆԵՐԻ ՍՍԱՅՈՒՄԸ

Հ ա ղ ո ղ ո լ լ Վ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Փոշիացված կալցիումի հիդրօքսիդի և կալցիումի կարբիդի խառնուրդով ալդեհիդների և կետոնների էթինման նախկինում մեր մշակած եղանակը տարածելով մեթիլէթիլկետոնի և պինակոլինի նկատմամբ, սինթեզել ենք 3,6-դիմեթիլօկտին-4-դիոլ-3,6 և 2,2,3,6,7,7-հեքսամեթիլօկտին-4-դիոլ-3,6: Բացի այդ, նույն եղանակով էթինելով դիացետոննալին ալկոհոլը, նկարագրված է 2,4,7,9-տետրամեթիլդեցին-5-տետրաոլ-2,4,7,9-ի սինթեզը:

Այսպիսով, ցույց է տրված, որ դեռ 1935 թ. մեր առաջարկած էթինման եղանակը պիտանի է ալիֆատիկ, ալիֆատիկ-արոմատիկ, արոմատիկ, կարբոցիկլիկ և օքսիկետոններից ացետիլենային միատոմ, երկատոմ և բազմատոմ երկերկրորդային և երկերրորդային ացետիլենային ակոհոլների ստացման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Фаворский, А. С. Онищанко, ЖОХ 11, 1111 (1941); А. С. Онищанко, ЖОХ 13, 613 (1943).
2. М. Gouge, Ann. Chim. 6, 648 (1951); J. Colonge, G. Clerk, Bull. Soc. Chim. 11—12, 1454 (1954).
3. А. Е. Фаворский, ЖРХО 37, 643 (1905), U. Nef, Ann. 308, 264 (1899); Ж. И. Иоцич, ЖРХО 34, 100 (1902); Ю. С. Залькинд, В. К. Тетерин, ЖОХ 3, 369 (1933).
4. K. Hess, H. Munderloh, Ber. 51, 377 (1918).
5. А. Е. Фаворский, сов. пат. 31,017 (1933) [С. А. 28, 3425 (1934)]; А. Т. Бабалян, ЖОХ 8, 602 (1938).
6. Л. Յ. Կազարյան, ЖОХ 4, 1347 (1935); 7, 956 (1937); Л. Յ. Կազարյան, Ս. Օ. Տափոնձյան, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 3, 269 (1948).
7. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО 35, 1273 (1903).
8. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО 34, 243 (1902); 35, 1278 (1903).