

Л. З. Казарян, Т. О. Запросян

К синтезу ацеталей алифатических альдегидов

При получении поливинилацеталей взаимодействием поливинил-ацетата с ацеталами алифатических альдегидов [1] мы столкнулись с необходимостью осуществления синтеза самих алифатических ацеталей.

Как известно, синтез ацеталей впервые был осуществлен конденсацией альдегидов со спиртами [2], однако низкие выходы ацеталей побудили многих исследователей к поискам новых путей синтеза, обеспечивающих лучшие выходы. С этой целью был предложен ряд катализаторов: следы хлористого водорода [3], уксусная кислота [4], соли металлов [5], способных вследствие гидролиза или образования комплексных соединений создавать кислую среду. Так как и эти методы не привели к желаемым результатам, был предложен способ синтеза ацеталей, заключающийся в конденсации альдегидов с эфирами ортомуравьиной [6] или ортокремневой [7] кислот. Этим способом действительно удалось значительно повысить выход ацеталей, однако трудности, связанные с получением самих ортоэфиров, ограничивали область его применения.

В научной литературе в последнее время появились указания на возможность увеличения выхода ацетала применением растворителей, способных удалять образующуюся воду в виде азеотропной смеси [8]. И этот способ оказался неудобным из-за трудностей, связанных с разделением полученного ацетала от взятого растворителя.

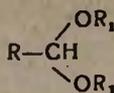
Наши исследования, имеющие целью синтез ацеталей, отличающийся простотой способа и обеспечивающий высокие выходы, велись в направлении изыскания способа разделения (друг от друга) воды и ацетала по мере их образования.

Для достижения этой цели нами был сконструирован специальный аппарат, изображенный на рисунке.

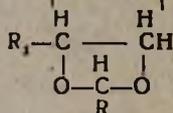
В аппарате разделение воды и образовавшегося ацетала осуществляется следующими способами:

1) удалением образующегося ацетала (способ А), 2) удалением образующейся воды (способ Б), 3) удалением ацетала при помощи образующейся воды (способ В).

Полученные формали и бутиралы, способы их синтеза и некоторые константы приведены в таблице.



R	R ₁	Т. кип. в °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Выход в %			
					А	Б	В	
H	CH ₃	42—42,5	1,3540	0,8551	92,1			
	C ₂ H ₅	74—76	1,3720	0,8410	86,5			
	н-C ₃ H ₇	138—140	1,3927	0,8321		60,6		
	C ₂ H ₅	143—145	1,4221	0,8820		91,4		
	н-C ₄ H ₉	176—178	1,4059	0,8382		62,5		
	изо-C ₄ H ₉	160—164	1,4007	0,8258		73,4		
	изо-C ₅ H ₁₁	186—198	1,4129	0,8329		92,0		
	C ₂ H ₇	н-C ₃ H ₇	174—176	1,4073	0,8293		70,4	
		C ₂ H ₅	182—184	1,4290	0,8710		85,4	
		н-C ₄ H ₉	206—208	1,4152	0,8312		93,3	
		изо-C ₄ H ₉	180—192	1,4118	0,8381		90,0	
изо-C ₅ H ₁₁		220—222	1,4169	0,8270		60,0		



H	ClCH ₂	140—144	1,4498	1,2470			93,06*
C ₂ H ₇	ClCH ₂	74 /5 мм	1,4420	1,0869		94,8**	

* Найдено %: Cl 3,672 мг или 28,86%
Вычислено %: Cl 28,95%

** Найдено %: Cl 2,952 мг или 20,17%
Найдено %: Cl 2,520 мг или 20,32%
Вычислено %: Cl 21,55%

Таким образом, нами получены ацетали, кипящие в более узком температурном интервале и с более высокими выходами, чем приведенные в литературе для известных ацеталей, а также выделены и охарактеризованы некоторые новые.

Экспериментальная часть

Получение ацеталей с удалением из реакционной смеси образовавшегося ацетала (способ А). Смесь, состоящая из альдегида и спирта в соотношении 1:2, и на каждый моль взятого альдегида 1/6 моля безводного хлористого кальция, помещается в реакционную колбу (1) и нагревается на слабом огне. Образующиеся в колбе пары через трубку (2) поступают в холодильник (3), конденсируются и по змеевику (4) через кран (5) возвращаются в реакционную колбу.

По мере кипячения реакционная смесь превращается в гомогенную мутную жидкость, которая затем начинает расслаиваться. Выде-

лившийся маслянистый слой с течением времени увеличивается и через 5–6 часов кипячения достигает своего максимума, что и указывает на конец реакции.

Для удаления образовавшегося ацетала, не прекращая нагревания реакционной смеси, закрывают кран (5), вследствие чего конденсат начинает накапливаться в трубке (4), откуда через кран (6) удаляется из аппарата. Собранный отгон подвергается перегонке с хорошо действующим дефлегматором.

Получение ацетала с удалением образующейся от реакции воды (способ Б). Смесь альдегида и спирта в соотношении 1 : 2 и каталитического количества безводного хлористого кальция помещается в колбу (1) и нагревается на открытом огне. Образующиеся от кипящей смеси пары, конденсируясь в холодильнике (3), возвращаются в реакционную колбу. По мере образования ацетала отгон начинает отслаиваться, отогнанная вода накапливается в трубке (7) и через кран (6) удаляется из аппарата, а верхний маслянистый слой снова возвращается в аппарат.

Когда количество отогнанной воды достигает теоретически рассчитанного, реакция считается завершенной. Нагревание прекращается и остывшая в реакционной колбе жидкость декантацией сливается, а хлористый кальций в виде твердого осадка остается на дне колбы.

Отделенная маслянистая жидкость подвергается фракционной перегонке.

Получение ацетала с удалением ацетала при помощи образующейся воды (способ В). По этому способу ацетали получают аналогично вышеописанным с той лишь разницей, что в конденсате, состоящем из воды и ацетала, ацеталь, т. к. он тяжелее воды, накапливается в нижней части трубки (7), откуда удаляется через кран (6) по мере накопления, а вода, возвращаясь в реакционную колбу и образуя азеотропную смесь с ацеталем, отгоняет новые порции ацетала. Собранный ацеталь высушивается и фракционируется.

Получение алленбутираля из α -монохлорпропиленбутираля. Смесь, состоящая из 42 г α -монохлорпропиленбутираля и 70 г гидроксида калия, кипятится в 250 мл круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. По истечении 8 часов реакция считается

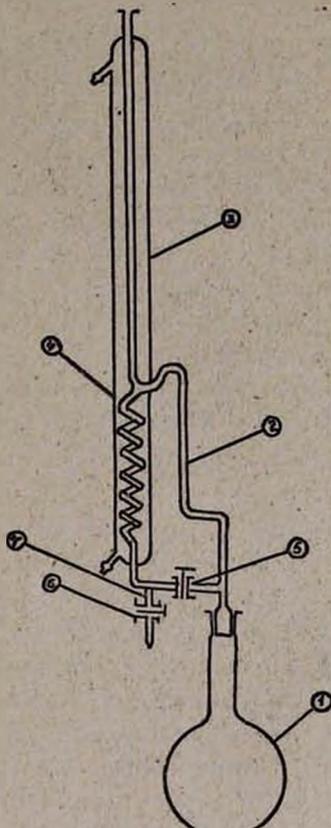


Рис. 1.

завершенной. Для удаления образовавшегося хлористого калия и непрореагировавшей гидроокиси калия смесь несколько раз промывается водой. Продукт реакции высушивается над обезвоженным поташом и подвергается фракционной перегонке.

Алленбутираль, кипящий при 130—132°, весит 19,5 г или 60% от теории.

Найдено %: С 66,32; Н 9,56

$C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: С 65,62; Н 9,375.

Получение ди-н-бутилэтилаля из винилацетата. В 500 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещается 86 г (1 моль) винилацетата, 222 г (3 моля) н-бутилового спирта и 0,5 г диметилсульфата. Реакционная смесь нагревается на открытом огне. По истечении 20 часов реакционная смесь нейтрализуется раствором соды, сушится над обезвоженным поташом и подвергается фракционной перегонке. Фракция, кипящая при 135—160°, еще раз промывается раствором щелочи, затем хлористого кальция и водой, сушится над обезвоженным поташом и подвергается фракционной перегонке. Фракция, кипящая при 158—160°, представляет ди-н-бутилэтилаля и весит 112,45 г, что составляет 64,4% от теории.

В ы в о д ы

Предложен аппарат для получения ацетала, дающий возможность разделять образующиеся от конденсации альдегидов и спиртов ацетали и воду тремя различными способами: 1) удалением образующегося ацетала, 2) удалением образующейся воды, 3) удалением ацетала при помощи воды, образующейся в результате конденсации, и получать ацетали с повышенными выходами и за более короткое время.

Этим способом синтезировано и охарактеризовано 14 ацеталей, кроме того, дегидрохлорированием α -монохлорпропиленбутирала получен алленбутираль.

На примере ди-н-бутилэтилаля показана возможность синтеза этилалей с применением винилацетата как заменителя ацетальдегида.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра органической химии

Поступило 22 IV 1961

Լ. Ջ. Ղազարյան. Թ. Ն. Հարությունյան

ԱԼԻՖԱՏԻԿ ՇԱՐՔԻ ԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գրականական և պատենտային տվյալներից հալսնի են ացետալների ստացման բազմաթիվ եղանակներ, որոնցից մի խումբը պարզ լինելով հանդերձ, չեն ապահովում ստացումը բավարարելիքով:

Ացետալների ստացման երկրորդ խմբին պատկանող եղանակները թե-

պետ և հնարավորութիւնն են տալիս ացետալներն ստանալ ավելի լավ ելքերով քան նախորդ եղանակները, ունեն իրենց անհարմարութիւնները, կապված ելանյութերի սինթեզի դժվարութիւնների հետ:

Ներկա աշխատութեան մեջ առաջարկվում է ացետալների ստացման մի նոր միջոց, որը հիմնված է ալկոհոլների և ալդեհիդների փոխազդեցութեամբ առաջացող ացետալները և ջուրն ամբողջ պրոցեսի ընթացքում, առանց կողմնակի լուծիչների օգտագործման, միմիանցից բաժանելու վրա:

Առաջարկված եղանակով մեծ ելքերով սինթեզված են բավականին նեղ ջերմաստիճանային սահմաններում եռացող տասնէջորս ացետալներ:

Մեր նկարագրած եղանակով սինթեզված մոնոքլորպրոպիլէնբուտիրալի դեհիդրոքլորմամբ ստացված է ալլենբուտիրալ և դի-ն-բուտիլէթիլալի օրինակի վրա ցույց է տրված վինիլացետատից էթիլալների սինթեզի մի նոր հնարավորութիւն, որի դեպքում վինիլացետատը վերցվում է իբրև քացախաթթվական ալդեհիդը փոխարինող:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. З. Казарян, Т. О. Запросян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 37 (1960).
2. Geuther, Ann. 128, 62 (1863); E. Fischer, Ber. 41, 1020 (1908).
3. E. Fischer, *Glebe*, Ber. 30, 3057 (1897).
4. Alsberg, J. 485 (1864).
5. H. Adkins, B. Nissen, C. 1, 1014 (1923); E. Adams, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 47, 1358, 1368 (1925); Cp. Meerwein, Ann. 455, 235 (1927).
6. L. Claisen, Ber. 29, 1005 (1896); 31, 1010 (1898); 40, 3903 (1907).
7. B. Helferich, J. Hausen, Ber. 57, 795 (1924).
8. Пат. ФРГ 95,5770, 7. 2. 1957 [РЖ 10, 4, 35897 (1959)].