

С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян и Ш. А. Бабаян

Лабораторный способ получения первично-вторичных и первично-третичных ацетиленовых гликолей

Смешанные гликоли ацетиленового ряда впервые получены Залькиндом [1] взаимодействием смеси двух кетонов с комплексом Иоица. Марвель [2] разработал постадийный вариант этого метода: на магнийбромпроизводное ацетиленового спирта он действовал вторым карбонильным соединением. Аналогичная методика использована Теринным и Ивановым [3].

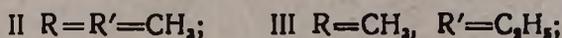
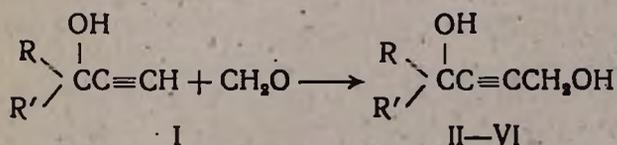
Более общий и сравнительно простой метод получения несимметричных ацетиленовых гликолей предложен Бабаян, которой [4] в условиях реакции Фаворского удалось получить целый ряд ацетиленовых гликолей.

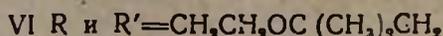
Интересно отметить, что, по данным Реппе [5], 3-метилбутин-1-ол-3 конденсируется с водным формальдегидом в присутствии ацетиленида меди, образуя 5-метилпентин-2-диол-1,4.

Автор не указывает выход первично-третичного гликоля и условия проведения опыта. По всей вероятности, оптимальным условием для данной реакции является применение давления.

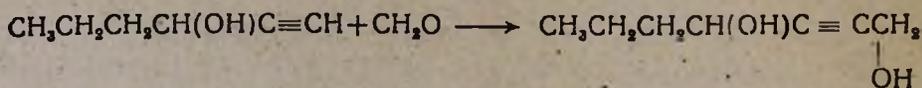
Ранее [6] был разработан лабораторный способ получения бутин-2-диола-1,4 конденсацией водного формальдегида и параформа с ацетиленом в присутствии ацетиленида меди без применения давления. Продолжая наши работы, мы попытались распространить этот метод и на ацетиленовые спирты с целью получения ацетиленовых гликолей. Выяснилось, что в присутствии вышеупомянутого катализатора ацетиленовые спирты конденсируются с формальдегидом, давая ацетиленовые гликоли с выходом 10—15%.

Заменяя ацетиленид меди закисью меди, нам удалось получить ацетиленовые гликоли с хорошими выходами. Так, при конденсации водного формальдегида с различными ацетиленовыми спиртами выход первично-третичных гликолей составлял 45—68%:





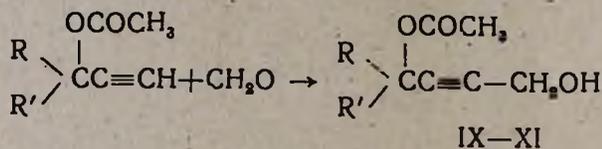
Реакцию проводили при осторожном кипячении смеси эквимолекулярных количеств водного формальдегида и соответствующего ацетиленового спирта в присутствии свежесоажденной на пемзе закиси меди в течение 10—15 часов. Вторичный ацетиленовый спирт гексин-1-ол-3 (VII) конденсировался с водным формальдегидом плохо, а конденсацию ацетатов уломянутых спиртов [1] нам не удалось провести:



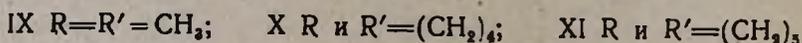
VII

VIII

Для реакции применяли формалин 30—40%-ной концентрации. Применение параформальдегида вместо водного раствора формальдегида привело к более положительным результатам. Так, при конденсации вышеупомянутых третичных ацетиленовых спиртов с параформом в различных растворителях в присутствии закиси меди выход ацетиленовых гликолей (II—VI) уже составлял 58—86%, а первично-вторичного ацетиленового гликоля (VIII)—35%. По этому методу нам удалось провести конденсацию и ацетатов третичных ацетиленовых спиртов перемешиванием эквимолекулярных количеств порошка параформа и ацетиленового спирта или же ацетата в циклогексаноне, диметилформамиде, ксилоле и бутаноле в присутствии высушенной закиси меди на пемзе:



IX—XI

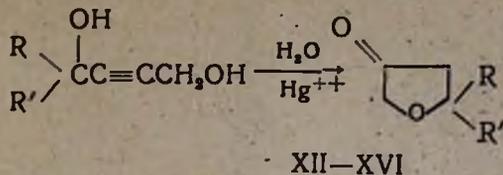


Лучшие результаты получены при применении циклогексанона и диметилформамида.

Температура реакции в зависимости от исходного соединения колебалась в пределах 70—110°. Для ацетатов оптимальной являлась сравнительно низкая температура (70—90°). Продолжительность реакции для конденсации ацетиленовых спиртов 6—10 часов, для ацетатов—10—13 часов.

Константы полученных нами гликолей (II, III и V) совпали с таковыми в литературе [7].

При гидратации гликолей (II—VI) по Кучерову получены фуранидоны:



XII R=R'=CH₃; XIII R=CH₃, R'=C₂H₅; XIV R и R'=(CH₂)₄

XV R и R'=(CH₂)₅; XVI R и R₂=CH₂CH₂OC(CH₃)₂CH₃

Фуранидоны (XII, XIV и XV) получались также при гидратации моноацетатов ацетиленовых гликолей (IX—XI). Точки плавления семикарбазонов фуранидонов (XIV, XIII и XV) совпали с таковыми в литературе [7].

Приготовление катализатора по сравнению с ацетиленидом меди проще: закись меди осаждается на пемзе, промывается горячей водой и употребляется. Катализатор следует готовить перед опытом, ибо при стоянии он постепенно переходит в окись меди, которая, как известно, не пригодна для этой цели. Содержание меди в катализаторе 11—22%. При конденсации параформа с ацетиленовыми спиртами и их ацетатами в растворителях катализатор быстро промывают спиртом или ацетоном и высушивают в вакууме.

В начальных опытах закись меди осаждали на порошкообразную пемзу. Катализатор получался мелкодисперсным и затруднял дальнейшую обработку реакционной смеси (фильтрацию). В последующих опытах порошкообразная пемза была заменена пемзой с грануляцией 0,5 мм.

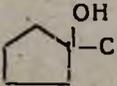
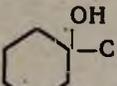
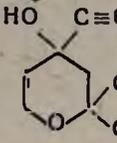
Катализатор пригоден для нескольких опытов (в прерывных условиях). При повторном использовании катализатора следует его промывать спиртом или ацетоном, не оставляя на воздухе.

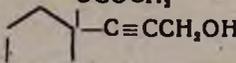
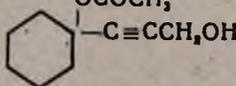
Экспериментальная часть

Приготовление катализатора. Растворяют 120 г NaOH в 480 мл воды, охлажденный до комнатной температуры раствор фильтруют через двойной фильтр. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным. 121,45 г безводной CuSO₄ (или 190 г CuSO₄·5H₂O) растворяют в 1168 мл теплой воды, добавляют раствор 48 г глюкозы в 32 г воды, смесь фильтруют, и совершенно прозрачный раствор заливают в фарфоровую чашку, содержащую 100 г измельченной пемзы. К этой смеси при 32—35° быстро приливают раствор едкого натра, охлажденный до комнатной температуры. При этом температура при хорошем размешивании не должна

Таблица 1

Конденсация ацетиленовых спиртов и их ацетатов с параформом в различных растворителях и с формальдегидом в воде

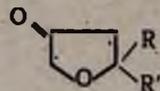
№ пп	Гликоли и их ацетаты	Количество исход. спирта или ацетата в г	К-во параформа в г	К-во катализатора в г	Выход гликоля в растворителе				Т. кип./мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ в %			
					циклогексаноне	диметилформамиде	ксилоле	бутаноле				найденно		вычислено	
												С	Н	С	Н
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
II	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ [7]	32 (42)*	11,4 (50)	28 (50)	75 (55)	72	60	67,1	132/15	1,4755	1,040	—	—	—	—
III	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [7]	24,5 (45)	7,5 (65)	15 (65)	70,4 (52)	67,3	63,5	—	135/15	1,4790	1,012	—	—	—	—
IV		22 (55)	7 (50)	14 (48)	68,6(60)	70,2	64	65	156—58/15	1,5050	1,1039	68,00 68,71	8,13 8,46	68,57	8,57
V		30 (124)	7,5 (100)	18 (100)	86 (68)	80	73	72,7	—	—	—	—	—	—	—
VI		30 (32)	6 (50)	20 (30)	58 (45)	49	—	—	175—77/15	1,4925	1,1038	65,13 65,24	8,51 8,91	65,21	8,64
VIII	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	24,5	7,5	20	35	25	—	—	142/15	1,4730	1,032	65,38 65,45	9,18 9,20	65,62	9,37
IX	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	15	4	30	30	—	—	—	140—42/7	1,471	1,0709	61,10 61,40	7,35 7,63	61,54	7,68

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
X		27,6	5,5	30	47	—	—	—	150—51/5	1,501	1,163	66,10 65,90	7,70 7,31	65,93	7,19
XI		25,5	6	30	30	—	—	—	155—57/5	1,503	1,110	67,5 67,13	8,01 8,10	67,35	8,16

* Цифры в скобках относятся к синтезу ацетиленовых спиртов из водного 33%-ного формальдегида.

Таблица 2

Фуранидоны



№№	R	R'	Выход в %	Т. кип./мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл. семи-карбазонов	Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов	Анализ на N в %	
									найдено	вычислено
XII	CH ₃	CH ₃ [7]	52	138/680	1,4310	0,990	180			
XIII	CH ₃	C ₂ H ₅ [7]	55	74—75/25	1,4370	0,981	154—55			
XIV	(CH ₃) ₄		38	64/3	1,4710	1,063	—	132—33	19,13 19,19	19,18
XV	(CH ₃) ₅	[7]	60	113—114/25	1,4768	1,068	172—73			
XVI	CH ₂ CH ₂ OCCH ₃ (CH ₃) ₂ CH ₃		30	66/1	1,440	0,996	—	107—108	16,60 16,71	16,70

превышать 35°. Содержимое чашки оставляют на ночь. Темно-красного цвета осадок декантируют, фильтруют через воронку Бюхнера и промывают горячей водой (50—60°) до удаления SO_4 -ионов. Если необходимо использовать часть приготовленного катализатора, из фарфоровой чашки берут необходимое количество и обрабатывают как описано выше. Остальную часть оставляют в чашке вместе с реакционным раствором.

Получение ацетиленовых гликолей. а) *Конденсация водного формальдегида с ацетиленовыми спиртами.* В реакционную колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой помещают 0,5 моля ацетиленового спирта, 50 г 32—35%-ного формалина и 50 г свежеприготовленного катализатора. При интенсивном перемешивании реакционную массу кипятят 10—15 часов, по окончании реакции содержимое колбы тщательно фильтруют от катализатора и после отгонки воды в вакууме водоструйного насоса остаток отгоняют с масляным насосом в токе азота. Сперва наблюдается незначительное разложение, затем отгоняется ацетиленовый гликоль, слегка желтоватого цвета.

Константы полученных гликолей и количества исходных компонентов приведены в таблице 1.

б) *Конденсация ацетиленовых спиртов и их ацетатов с параформом в растворителях.* В круглодонную колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают 0,4 моля параформа, 0,4 моля ацетиленового спирта или ацетата, соответствующее количество катализатора и 40—50 г растворителя. Смесь перемешивают при 70—110° в течение 6—13 часов. Охлажденную реакционную массу фильтруют, от фильтрата отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса, остаток отгоняют с масляным насосом.

Количества исходных веществ и константы полученных гликолей приведены в таблице 1.

Гидратация ацетиленовых гликолей и их ацетатов по Кучерову. 10 г гликоля или его моноацетата, 40 мл воды и 2 г (по порциям) сернистой ртути перемешивают при комнатной температуре 1 час (наблюдается повышение температуры реакционной смеси). Повышая температуру до 60°, продолжают перемешивание еще 2 часа. Гликоли полностью растворяются в теплой воде, по мере образования фуранидонов наблюдается выделение масла. Перемешивают еще 1 час, доводя температуру под конец реакции до 80°, масло несколько раз экстрагируют эфиром, сушат сернистым магнием и отгоняют. Фуранидоны идентифицировались получением 2,4-динитрофенилгидразонов и семикарбазонов.

Константы полученных фуранидонов приведены в таблице 2.

Выводы

1. Разработан лабораторный способ получения первично-вторичных и первично-третичных ацетиленовых гликолей конденсацией вто-

ричных и третичных ацетиленовых спиртов с формальдегидом и параформом в присутствии каталитических количеств закиси меди.

2. Показано, что ацетаты третичных ацетиленовых спиртов также конденсируются с параформом в различных растворителях в присутствии закиси меди, образуя моноацетаты первично-третичных ацетиленовых гликолей.

3. При гидратации упомянутых ацетиленовых гликолей и их ацетатов по Кучерову получают соответствующие замещенные фуранидоны.

4. Установлено, что катализатор можно применять для нескольких опытов.

ЦЗЛ завода им. С. М. Кирова
Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 IX 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Չուխաշյան, Ռ. Ա. Մելիքյան և Շ. Հ. Բաբայան

ԱՌԱՋՆԱ-ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՎ ԱՌԱՋՆԱ-ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԼԱԲՈՐԱՏՈՐԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակված է առաջնա-երկրորդային և առաջնա-երրորդային ացետիլենային գլիկոլների ստացման լաբորատորիական նդանակ, երկրորդային և երրորդային ացետիլենային սպիրտները ֆորմալդեհիդի շրային լուծույթի և պարաֆորմի հետ պղնձի ենթօքսիդի ներկայությամբ կոնդենսելու միջոցով: Երրորդային ացետիլենային սպիրտների քացախաթթվային էսթերների և պարաֆորմի կոնդենսամբ տարբեր լուծիչներում պղնձի ենթօքսիդի ներկայությամբ ստացվում են առաջնային-երրորդային ացետիլենային գլիկոլների մոնոացետատներ: Կուչերովի նդանակով վերոհիշյալ ացետիլենային գլիկոլների և նրանց մոնոացետատների հիդրատացմամբ ստացվում են համապատասխան տեղակալված ֆուրանիդոններ:

Ցույց է տրված, որ կատալիզատորի ակտիվությունը չի սահմանափակվում մի փորձով. այն կարելի է օդաազործել մի քանի փորձերի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. С. Залькинд, В. К. Тетерин, А. Иванова, ЖОХ 3, 369 (1933).
2. G. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 58, 972 (1936).
3. В. К. Тетерин, А. П. Иванов, ЖОХ 7, 1629 (1937).
4. А. Т. Бабаян, Изв. Армфана 5—6 (10—11), 144 (1941).
5. Пат. ФРГ. 728,466; 740,987; Химия ацетилена. ИЛ, Москва, 1954, 308.
6. Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабаян, С. А. Вартамян, Изв. АИЛ АрмССР, ХН 14, 445(1961).
7. S. Calonge, R. Falcot, R. Gaumont, Bull. Soc. Chim. France. 1958, 211.