

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+542.934+547.317.8

Исследования в области соединений
диацетиленового ряда

VI. Синтез и гидратация диалкилдиацетиленов

Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян и И. У. Хачатурян

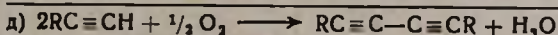
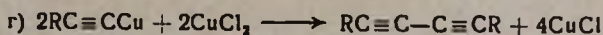
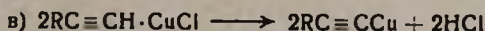
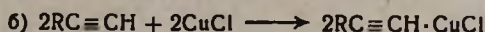
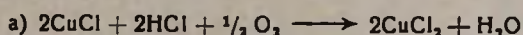
Взаимодействием алкилацетиленов с заранее окисленным кислородом водным раствором полухлористой меди и хлористого аммония получено шесть диалкилдиацетиленов, содержащих от двух до пяти атомов углерода в алкилгруппах, с 75,5—77,5% выходами. Реакция проводилась при комнатной температуре или при нагревании на водяной бане.

Каталитической гидратацией диалкилдиацетиленов в присутствии сернокислой ртути и концентрированной серной кислоты в 80—90%-ном метиловом спирте получены соответствующие β-дикетоны, которые выделены через медные соли в чистом виде и с 54—66% выходами. Три β-дикетона описываются впервые.

Ранее, на примере получения диметилдиацетилена [1] и дифенилдиацетилена [2] был предложен видоизмененный метод окислительной димеризации однозамещенных производных ацетилена в двузамещенные диацетилены.

Этот метод отличался тем, что вместо пропускания кислорода в ходе реакции в раствор полухлористой меди и хлористого аммония в присутствии однозамещенного производного ацетилена [3] реакция осуществлялась катализаторным раствором, заранее окисленным соответствующим количеством кислорода.

В полном соответствии с принятым нами механизмом окислительной димеризации [1]



I

видоизмененный метод создавал благоприятные условия протекания реакции, т. е. условия образования ацетиленидов и избытка солей двухвалентной меди $[CuCl_2, Cu(OH)Cl]$ в начале реакции, вследствие чего диацетиленовые углеводороды получались быстро и с хорошими выходами. Кроме того, метод позволяет работать в

отсутствие свободного кислорода. Так как большинство диациленовых соединений чувствительно к кислороду, это обстоятельство приобретает особое значение.

В настоящей работе описывается синтез виоизмененным методом ряда диалкилдиациленов (I), где $R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, \text{трет-}C_4H_9, C_5H_{11}, C_3H_{11}\text{-изо}$.

В литературе мало указаний о получении диалкилдиациленов методом окислительной димеризации.

Несмотря на наше раннее сообщение о возможности получения диациленовых углеводов виоизмененным методом [1, 2], в одном из американских патентов [4] для получения диалкилдиациленов с алкильными группами, содержащими от одного до четырех атомов углерода, рекомендуют довольно жесткие условия.

Согласно патенту, окислительную димеризацию алкилацетиленов осуществляют при 130—150°, в присутствии свободного кислорода и солей одновалентной меди (рекомендуют полухлористую, цианистую, уксуснокислую медь и т. д.). Выходы диалкилдиациленов не указываются.

При получении дитретичнобутилдиацилена и ряда других дитретичных диациленовых углеводов окислительной димеризацией соответствующих третичных ацетиленовых углеводов Мецдеряковым и Петровой [5] принят метод Залькинды и Фундылера [6], т. е. действие подкисленных водных растворов полухлористой меди и хлористого аммония без применения кислорода, в результате чего получены низкие выходы соответствующих диациленовых углеводов.

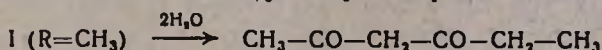
Как было указано [1], кислород является необходимым компонентом данной реакции, а подкисление, наоборот, мешающим фактором.

Нам удалось получить указанные замещенные диациленовые углеводороды с выходами 75,5—77,5%, при нагревании до 60—70°C алкилацетиленов в течение 3—3,5 часов с катализаторным раствором, поглотившим избыточное количество кислорода (1,1—1,2 г-атома кислорода на 2 моля алкилацетиленов).

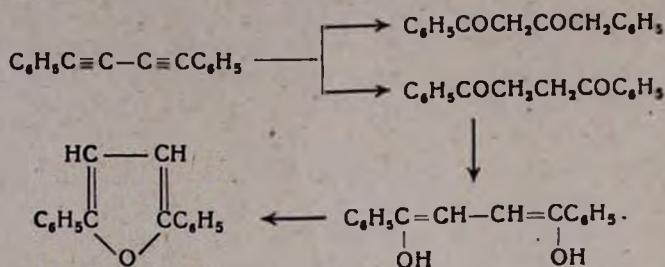
Реакция алкилацетиленов с заранее окисленным катализатором фактически идет при обыкновенной температуре. В отдельных опытах с бутилацетиленом было показано, что при непрерывном энергичном взбалтывании при комнатной температуре в закрытом сосуде реакция в основном заканчивается за 3—4 часа.

В большинстве случаев, и особенно при слабом перемешивании, образовавшийся в больших количествах ацетиленид соответствующего алкилацетиленов постепенно образует комки, которые мешают завершению реакции; поэтому и необходимо нагревание реакционной смеси. Прибавлением инертного растворителя (эфира) удается разрыхлить комки ацетиленидов, но при этом завершение реакции при комнатной температуре не ускоряется, а затягивается.

Ранее нами было показано, что при каталитической гидратации диметилдиацилена [7] в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты в растворе 80—90% метилового спирта образуется β -дикетон—пропионилацетон, выделенный через медную соль в чистом виде с выходом 50—55%; в случае дифенилдиацилена [2] в тех же



условиях наряду с β -дикетоном—фенацетилацетофеноном (28,9%) образуется в основном (55,8%) фурановое производное—2,5-дифенилфуран, что, вероятно, является результатом промежуточного образования γ -дикетона (дифенацила) и последующей дегидратации его энольной формы:



Больман и Вихе [8], проводя гидратацию диметил- и дитретичнобутилдиацетилена в условиях, аналогичных принятым нами [7, 2], получили данные, подтверждающие наши результаты об образовании β-дикетона в качестве основного продукта. Кроме того, авторы при гидратации диметилдиацетилена обнаружили в продуктах реакции наличие γ-дикетона и следов α-дикетона, образующихся в сравнительно малых количествах. Однако, полученные дикетоны ими в свободном виде не выделены (β-дикетон выделен в виде медной соли, γ-дикетон — в виде динитрофенилгидразона и α-дикетон — в виде дисемикарбазона).

γ-Дикетон наряду с β-дикетоном обнаружен авторами и в продуктах гидратации дитретичнобутилдиацетилена.

Распространяя реакцию гидратации [7] на разные дизамещенные диацетилены (см. выше), мы получили ряд β-дикетонов с хорошими выходами (53,7—59,3%). При этом нами в продуктах гидратации дитретичнобутилдиацетилена также обнаружено наличие γ-дикетона, выделенного в виде бис-динитрофенилгидразона, количество которого соответствует 10% выходу.

Полученные β-дикетоны в чистом и свободном виде малодоступны иными путями; из них додекандион-5,7, 2,11-диметилдодекандион-5,7 и тетрадекандион-6,8 получены впервые. Синтезированные β-дикетоны, подобно первому члену этого ряда — ацетонилацетону, могут найти применение в органическом синтезе.

Экспериментальная часть

Синтез диалкилдиацетиленов. В реакционную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещался раствор 50 г полухлористой меди и 100 г хлористого аммония в 250 мл воды. Через раствор при комнатной температуре пропусклся слабый ток кислорода для окисления части взятого количества полухлористой меди (до привеса не более 3,2 г)*. При этом получается раствор темно-коричневого цвета с серо-зеленым осадком. К смеси прибавлялся алкилацетилен в расчете 2 моля алкилацетилена на 1,1—1,2 г-атома кислорода. В результате реакции образуется белое, творогообразное соединение алкилацетилена с полухлористой медью, которое при перемешивании постепенно (через 10—15 минут) желтеет в результате перехода в алкилацетиленид меди. Смесь при пе-

* При окислении всего количества полухлористой меди, содержащейся в каталитическом растворе, реакция окислительной димеризации практически не имеет места.

ремешивании нагревалась на водяной бане при температуре 60—70° до практического исчезновения желтого цвета.

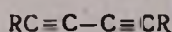
В случае этилацетилена его соответствующее количество подавалось в течение двух часов в газообразном виде; при этом этилацетилен полностью поглощается с образованием комплекса. Полученная смесь перемешивалась и нагревалась как указывалось выше; свободный этилацетилен из реакционной смеси не выделялся.

После окончания реакции смесь подкислялась разбавленной соляной кислотой (для перевода нерастворимых гидроокисей и хлорокиси меди в растворимые хлориды) и диалкилацетилен извлекался эфиром. После сушки эфирного экстракта безводным сернистым натрием и отгонки эфира оставшаяся масса фракционировалась в вакууме.

Например, в одном из опытов через каталитический раствор с указанными количествами компонентов пропускался кислород для окисления до привеса 2,7 г, затем прибавлено 24,6 г (0,3 моля) бутилацетилена. Смесь нагревалась в течение 3,5 часов при 60—70° при перемешивании; при этом образовавшийся желтый цвет бутилацетиленида меди в основном исчез. После подкисления и экстрагирования эфиром перегонкой выделено 18,7 г (76,9%) дибутилдиацилена с т. кип. 113° при 10 мм.

Физические константы и выходы полученных диалкилдиациленов приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
						найденно	вычислено
C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₀	75,9	30—31/3	1,4944	0,8115	38,01	35,14
C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₄	77,5	89—90/13	1,4910	0,8251	47,03	44,38
C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₁₈	76,9	112—113/10	1,4885	0,8259	56,27	53,62
трет-С ₄ H ₉	C ₁₂ H ₁₈	76,4	т. пл. 130—131	—	—	—	—
C ₅ H ₁₁	C ₁₄ H ₂₂	75,5	140/8	1,4853	0,8267	65,72	62,85
изо-С ₅ H ₁₁	C ₁₄ H ₂₂	76,8	133,7—134/10	1,4850	0,8277	65,75	62,85

Получение дибутилдиацилена при комнатной температуре. Раствор 50 г полухлористой меди и 100 г хлористого аммония в 250 мл воды окислялся пропусканием кислорода до привеса 2,1 г. К полученной смеси прибавлялось 16,4 г (0,2 моля) бутилацетилена, после чего смесь в закрытом виде непрерывно энергично взбалтывалась до исчезновения желтого ацетиленида (3,5 часа). Накопление и образование комков ацетиленида в ходе реакции не наблюдается, ацетиленид по мере образования расходуется.

После обработки реакционной смеси вышеуказанным методом выделено 13,2 г (81,4%) дибутилдиацилена.

В одном из аналогичных опытов получения дибутилдиацетилена катализаторный раствор окислен до привеса 1,4 г и прибавлено 16,4 г (0,2 моля) бутилацетилена. В результате взбалтывания в течение 3—4 часов катализаторный раствор почти полностью восстановился (осадки растворились, раствор стал светлокоричневого цвета). На поверхности раствора образовался масляный слой с оставшимся непрореагировавшим бутилацетиленидом меди.

Гидратация диалкилдиацетиленов. К 2 г сернокислой ртути, 2 г концентрированной серной кислоты, 10 мл воды и 90 г метилового спирта прибавлялось 0,25 моля диалкилдиацетилена. После 15 часового нагревания на водяной бане при температуре 60—65° к содержимому колбы добавлялся 1 г сернокислой ртути, и нагревание и перемешивание продолжались в течение 5 часов. Затем реакционная смесь отфильтровывалась, и фильтрат приливался к теплomu насыщенному раствору уксуснокислой меди [35 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ в 300 мл H_2O]. При этом наблюдалось выделение сине-зеленого объемистого осадка. Смесь оставлялась на ночь. Затем осадок отсасывался, промывался метиловым спиртом (около 100 мл) и разлагался под эфиром 20%-ной серной кислотой. Эфирный слой отделялся от водного, водный слой два раза экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, собранные вместе, сушились сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток фракционировался.

Выходы, физические константы и данные элементарного анализа полученных β -дикетонaв приведены в таблице 2.

Полученные дикетонaы дают характерную реакцию с раствором хлорного железа — вишневокрасное окрашивание. В отдельных опытах вышеуказанным методом были получены медные соли для всех дикетонaов; осадки выделялись из растворов, промывались метанолom и сушились (см. табл. 2). ИК-спектр додекадиона-5,7 показал наличие групп $>\text{C}=\text{O}$ (1725 см^{-1}), $>\text{C}=\text{O}$ — энольной ($1608\text{—}1643\text{ см}^{-1}$) и сопряженных двойных связей в той же области.

В одном из опытов при гидратации 6,3 г (0,05 моля) дипропилдиацетилена в вышеуказанных условиях фильтрат после отделения медной соли β -дикетонa — декадиона-4,6, был перегнан с водяным паром. Полученный отгон, после его концентрирования, испытывался на наличие γ -дикетонa — декадиона-4,7. При прибавлении к отгону раствора 2,4-динитрофенилгидразина наблюдалось образование желто-красного осадка. Смесь оставлялась на ночь, затем осадок отсасывался и сушился. Выделено 1,5 г 2,4-динитрофенилгидразона декадиона-4,6, что соответствует одному грамму свободного дикетонa (выход 10,1%).

$\text{RCOCH}_2\text{COCH}_2\text{R}$

Таблица 2

R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	А н а л и з в %				М е д н а я с о л ь	
						С		Н		Молекулярная формула	Т. пл. в °C
						найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
C_2H_5	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	58,1	89/23	1,4596	0,9316	67,19	67,46	9,71	9,86	$(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Cu}$	158
C_3H_7	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	59,3	68—69/2	1,4610	0,9082	69,88	70,60	10,56	10,6	$(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Cu}$	132
C_4H_9	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	57,2	99—100/3	1,4628	0,9043	72,58	72,72	11,13	11,11	$(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2\text{Cu}$	117
трет- C_4H_9	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	54,6	102—103/15 т. пл. 27	1,4570 (при 30°)	0,8804	72,53	72,72	11,30	11,11	$(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2\text{Cu}$	144—145
C_5H_{11}	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	54,2	114/3	1,4651	0,9112	74,12	74,34	11,45	11,5	$(\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2\text{Cu}$	103
изо- C_5H_{11}	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	53,7	111—113/1,2	1,4601	0,8930	74,04	74,34	11,80	11,5	$(\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2\text{Cu}$	110—111

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VI. Դիալիզի հացեռիկների փերեզ և հիդրատացում

Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Փափազյան, Է. Ս. Ոսկանյան և Ի. Ն. Խաչատրյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ալկիլացեռիկներին և նախորդ համապատասխան քանակությամբ թթվածնով օքսիդացրած մեկարժեք պղնձի ու ամոնիումի քլորիդի ջրալուծույթի փոխազդեցությամբ $75,5-77,5^{\circ}/_0$ ելքերով ստացված են վեց դիալիզի հացեռիկներ, ալկիլալին խմբերում ածխածնի երկուսից մինչև հինգ ատոմի պարունակությամբ. ռեակցիան կատարվում է սենյակալին ջերմաստիճանում կամ ռեակցիոն խառնուրդը $60-70^{\circ}$ տաքացնելով:

$80-90^{\circ}/_0$ -անոց մեթանոլում սնդիկի սուլֆատի և խիտ ծծմբական թթվի ներկալությամբ դիալիզի հացեռիկներին կատալիտիկ հիդրատացումով ստացված են համապատասխան β -դիկետոններ, որոնք վերածված են պղնձի համապատասխան աղերի, որոնցից և անջատված են մաքուր վիճակում, $54-66^{\circ}/_0$ ելքերով ծծմբական թթվի ազդմամբ: Ստացված β -դիկետոններից երեքը դոդեկանդիոն-5,7-ը, 2,11-դիմեթիլդոդեկանդիոն-5,7-ը և տեարադեկանդիոն-6,8-ը, նկարագրվում են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 16, № 1, 17 (1953).
2. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 21, № 3, 107 (1955),
3. Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 227 (1937).
4. Пат. США, 2952718 (1960) [РЖХим 1940 (1961)].
5. А. П. Мещеряков, Л. В. Петрова, Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 1488.
6. Ю. С. Залькинд, Б. М. Фундылер, ЖОХ, 6, 530 (1936).
7. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 16, № 4, 103 (1953).
8. F. Bohlmann, H. G. Viche, Ber., 88, 1017 (1955).