

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943 + 547.362.3 + 547.432.786

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
 ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

VII. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ
 АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Г. М. МКРЯН, Н. А. ПАПАЗЯН, Н. С. АРУТЮНЯН и Ш. Л. МНДЖОЯН

Предложенным ранее видоизмененным методом окислительной димеризации впервые синтезированы некоторые простые диэфиры диацетиленовых гликолей — гексадиин-2,4-диола-1,6 и 2,7-диметилдоктадиин-3,5-диола-2,7 с выходами 66,3—80,2%.

На примере 1,6-диэтоксигексадиина-2,4 показана легкость полного гидрирования над палладиевым катализатором диэфиров гексадиин-2,4-диола-1,6 до диэфиров гександиола-1,6.

Реакция окислительной димеризации мало использовалась в синтезе простых эфиров диацетиленовых гликолей.

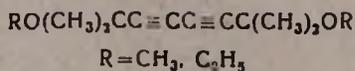
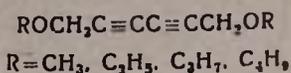
Имеются указания только о синтезе 1,6-диметоксигексадиина-2,4, полученного по одному из старых методов окислительной димеризации — действием на медное производное метилпропаргилового эфира красной кровяной солью [1] и 2,7-диметокси- и 2,7-диэтоксигексадиин-3,5 действием кислорода соответственно на метиловый и этиловый эфиры диметилацетиленилкарбинола в присутствии водно-спиртового раствора полухлористой меди и хлористого аммония [2].

Было показано [3, 4], что реакция окислительной димеризации многих однозамещенных производных ацетилена, проводимая водными растворами полухлористой меди и хлористого аммония в присутствии кислорода, не протекает так гладко, как это имеет место в случае третичных ацетиленовых спиртов [5] и были предложены видоизмененные методы проведения этой реакции. Ранее был предложен [3] способ, отличающийся тем, что вместо пропуска кислорода в водный раствор полухлористой меди и хлористого аммония в присутствии однозамещенного производного ацетилена [5], реакция осуществлялась катализаторным раствором, заранее окисленным необходимым количеством кислорода. Этот способ, кроме других преимуществ, дает возможность получить и те диацетиленовые и особенно, полиацетиленовые соединения, которые чувствительны к кислороду. В дальнейшем другими авторами были предложены способы осуществления реакции окислительной димеризации действием кислорода и полухлористой меди в органических растворителях, например, в пиридине [6], в смеси метилового спирта и пиридина [7] и т. д.

В этих растворителях диацетиленовые соединения получают быстро и с хорошими выходами.

В данной работе описывается синтез некоторых диэфиров диацетиленовых гликолей указанным выше видоизмененным методом [3].

С 66,3—80,2%-ными выходами были получены диэфиры гексадиин-2,4-диола-1,6 и 2,7-диметилсектадиин-3,5-диола-2,7, причем 1,6-диэтокси-, 1,6-дипропокси- и 1,6-дибутоксигексадиины-2,4 получены впервые.



Сравнительные опыты на примере получения 1,6-диэтоксигексадиина-2,4 другими способами [5, 7] показали малое расхождение выходов. Таким образом, окислительную димеризацию простых эфиров пропаргилового спирта и диметилацетиленилкарбинола можно проводить почти одинаково успешно как в водном, так и в пиридиновом растворах.

На примере 1,6-диэтоксигексадиина-2,4 показана легкость полного гидрирования над палладиевым катализатором (Pd/CaCO_3 , 5%) диэфиров гексадиин-2,4-диола-1,6 до диэфиров гександиола-1,6 в статических условиях (в „утке“) при атмосферном давлении и комнатной температуре. Поглощение водорода протекало очень интенсивно; расход его почти соответствовал теоретически рассчитанному (4 моля на 1 моль диэфира). В результате получен 1,6-диэтоксигексан с почти количественным выходом.

Экспериментальная часть

Получение исходных эфиров. Пропаргиловые эфиры, К 100 г полиэтиленгликоля (т. кип. 200—240° при 680 мм) и 84 г (1,5 моля) едкого кали при перемешивании прибавлялось 0,5 моля 1,2-дибромпропилалкилового эфира. Смесь нагревалась на водяной бане в течение одного часа, а затем обратный холодильник заменялся насадкой с термометром и продукт реакции — пропаргилалкиловый эфир отгонялся нагреванием реакционной смеси на масляной бане. Отгон сушился поташом и перегонялся.

Таким образом получены следующие эфиры пропаргилового спирта:

метилловый	25,4 г (72,6%)	с т. кип. 53—54,5°/680 мм,
этиловый	30,0 г (71,4%)	с т. кип. 76—78°/680 мм,
пропиловый	35,4 г (73,2%)	с т. кип. 97—98°/680 мм,
бутиловый	39,6 г (70,8%)	с т. кип. 121—123°/680 мм.

Метилловый и этиловый эфиры диметилацетиленилкарбинола были получены действием диметилацетиленилкарбинола на смесь серной кислоты и соответствующего спирта по известным прописям [8].

Окислительная димеризация этилпропаргилового эфира действием водного раствора полухлористой меди и хлористого аммония в присутствии кислорода. К 50 г полухлористой меди и 100 г хлористого аммония в 250 мл воды при перемешивании прибавлялось

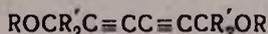
25,2 г (0,3 моля) этилпропаргилового эфира. Катализаторный раствор, при приготовлении серокоричневый, постепенно (через 15—20 минут), становился прозрачным, светлозолотистого цвета.

При прибавлении эфира в растворе наблюдалось постепенное выделение осадка белого цвета—комплекса этилпропаргилового эфира с полухлористой медью [3]*. В смесь подавался кислород, катализаторный раствор темнел; подача кислорода прекращалась, когда катализатор становился темнокоричневого цвета и начинала выпадать гидроокись меди в виде осадка (около 3 часов, до привеса 2,6 г). С начала окисления на шейке колбы наблюдалось появление осадка желтого цвета, который, при попадании в раствор, быстро исчезал. Белый комплекс постепенно реагировал и на поверхности жидкости появлялся масляный слой диацетиленового соединения.

К концу реакции раствор подкислялся 10%-ной соляной кислотой до полного растворения осадка гидроокиси меди. Масляный слой экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался от осадков солей меди 5%-ной соляной кислотой, водой, сушился поташом, а затем, после удаления эфира на водяной бане, фракционировался при пониженном давлении. Получалась практически одна фракция с т. кип. 112—113° при 8 мм, в количестве 19,1 г (76,7%), представляющая собой 1,6-диэтоксигексадин-2,4. В колбе оставалось 3—4 г смолистого продукта.

Физические константы и данные элементарного анализа диэфира приведены в таблице.

Таблица



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ, %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	C ₈ H ₁₀ O ₂	76,8	126—127/43	1,4970	0,9796	41,22	38,52	69,31	69,5	7,39	7,19
C ₂ H ₅	H	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	78,7	112—113/8	1,4872	0,9472	50,38	47,68	72,58	72,3	8,78	8,43
C ₂ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	68,8	140—141/10	1,4828	0,9285	59,64	56,89	74,04	74,04	9,36	9,23
C ₄ H ₉	H	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	66,3	162—164/8	1,4790	0,9138	68,88	66,13	75,46	75,67	10,10	9,91
CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	79,4	105—106/10	1,4670	0,9150	59,73	56,89	74,12	74,23	9,34	9,23
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	80,2	119—120/10	1,4660	0,8916	68,92	66,13	75,32	75,67	10,12	9,91

Окислительная димеризация этилпропаргилового эфира заранее окисленным кислородом водным раствором полухлористой меди и хлористого аммония. К каталитическому раствору, взятому в тех же количествах компонентов как в предыдущем опыте, зара-

* При разбавлении водой комплекс превращается в ацетиленид желтого цвета, который при нагревании искрит.

нее окисленному кислородом до привеса 2,9 г, при интенсивном перемешивании по каплям прибавлялось 25,2 г (0,3 моля) этилпропаргилового эфира (чуть меньше рассчитанного на поглощенное количество кислорода). При этом происходило саморазогревание до 35—40°, осадки (гидроокиси и хлорокись меди) практически исчезали, раствор становился прозрачным, светлорычного цвета. Выпадение белого комплекса не наблюдалось. После полуторачасового перемешивания и обработки смеси, как описано выше, выделено 19,6 г (78,7%) 1,6-диэтоксигексадина-2,6 с т. кип. 112—113° при 8 мм.

В другом аналогичном опыте катализаторный раствор окислялся до привеса 2,2 г (меньше теоретического количества), затем прибавлялось 25,2 г этилпропаргилового эфира. Через час, по мере добавления эфира, раствор катализатора почти полностью восстанавливался, т. е. реакция заканчивалась.

Получение 1,6-диметокси-, 1,6-дипропокси-, 1,6-дибутоксигексадинов-2,4, 2,7-диметокси-, 2,7-диэтокси-, 2,7-диметилоттадинов-3,5 осуществлялось в условиях предыдущего опыта, т. е. действием заранее окисленного некоторым избыточным количеством кислорода катализаторного раствора.

Физические константы, выходы и данные элементарного анализа полученных диэфиров приведены в таблице.

Окислительная димеризация этилпропаргилового эфира действием кислорода и полухлористой меди в пиридине.

К раствору 2 г полухлористой меди в 250 мл пиридина прибавлялось 42 г (0,5 моля) этилпропаргилового эфира. При интенсивном перемешивании и комнатной температуре в течение одного часа подавался в избытке кислород. Температура смеси при этом поднялась до 62°. После окончания реакции из смеси отгонялся пиридин при остаточном давлении 200 мм, остаток отделялся от солей меди и фракционировался. Получено 34,1 г (82,1%) диэтоксигексадина-2,4 с т. кип. 112—113° при 8 мм, n_D^{20} 1,4873; d_4^{20} 0,9467.

Гидрирование 1,6-диэтоксигексадина-2,4. Гидрирование проводилось в статических условиях в „утке“ при атмосферном давлении и комнатной температуре. К 0,2 г катализатора ($Pd/CaCO_3$, 5% Pd) прибавлялась смесь 20 мл этилового спирта и 0,331 г (0,002 моля) диэтоксигексадина. Расход водорода составил 176 мл против рассчитанных 180 мл. Скорость поглощения водорода — 60 мл/мин.

Продукт аналогичного гидрирования 9,4 г диэтоксигексадина при перегонке почти полностью отгонялся при 199—200° при 680 мм, n_D^{20} 1,4190, d_4^{20} 0,8493 (в литературе [9] указана т. кип. 208° при 760 мм, d_{25}^{25} 0,846).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳԻԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍԳԻՐՏԵՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԻԶ ԴԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԻՐՅԱՆ, Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ, Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Շ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Խախտիչներում առաջարկված օքսիդիչ դիմերացման ձևափոխված մեթոդով (միատեսակակալված այլտիլենային միացությունների վրա նախօրոք անհրաժեշտ քանակությամբ թթվածնով օքսիդացրած պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի ջրային լուծույթով ազդելով) 66,3—80,2% ելքերով սինթեզված են պրայտիլենային զլիկոլենների մի քանի դիմերներ՝ 1,6-դիմեթօքսի-, 1,6-դիէթօքսի-1,6-դիպրոպօքսի- և 1,6-դիբուտօքսիհեքսադիին-2,4-ներ և 2,7-դիմեթիլ-2,7-դիմեթօքսի- ու 2,7-դիմեթիլ-2,7-դիէթօքսիօքտադիին-3,5:

Բացի դիմեթիլային եթերներից, հեքսադիին-2,4-դիոլ-1,6-ի մնացած դիմերներն ստացված են առաջին անգամ: Էթիլպրոպարգիլ եթերներն ալլ մեթոդներով (ջրային և պիրիդինային լուծույթներում թթվածնի միաժամանակյա ներդրման լուծույթով) օքսիդիչ դիմերացմամբ ստանալու համեմատական փորձերը 1,6-դիէթօքսիհեքսադիին-2,4-ի ելքերի չնչին ստորեկներով են ցույց տված:

1,6-Դիմեթօքսիհեքսադիին-2,4-ի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ հեքսադիին-դիոլ-1,6-ի եթերները լրիվ և հեշտությամբ հիդրվում են հեքսան-դիոլ-1,6- դիմերներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ch. Lespleau, Ann. Chim. (7), 11, 284 (1897).
2. Ю. С. Залькин, Э. Н. Каляскина, ЖОХ, 22, 2148 (1952).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 16, № 1, 17 (1953); 21, № 3, 107 (1955); Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, И. У. Хачатрян, Арм. хим. ж., 19, 938 (1966).
4. С. Кунитика, Х. Судзуки, Усп. хим., 34, 2144 (1965).
5. Ю. С. Залькин, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 227 (1937).
6. A. S. Hay, J. Org. Chem., 25, 1275 (1960).
7. H. A. Stansbury, J. Org. Chem., 27, 320 (1962).
8. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 21, 1462 (1951).
9. A. A. Noyes, Am. Chem. J., 19, 771 (1897).