

4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАН—НОВЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. МЕЛИКЯН, П. И. КАЗАРЯН и С. В. АВАКЯН

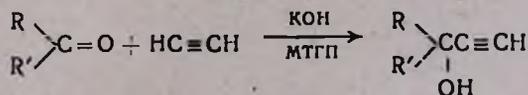
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1977

Исследования последних лет показали, что серный эфир, в котором долгие годы проводили реакцию Фаворского, является далеко не лучшим растворителем для концентрации ацетиленовых соединений. Оказалось, что в тетрагидрофуране и амидных растворителях эти реакции протекают с большими скоростями и продукты реакции получаются с более высокими выходами [1]. Однако большинство названных растворителей малодоступны или являются дорогими продуктами, пригодными для лабораторных, но не технических синтезов, кроме того, они неограниченно растворяются в воде, а иногда в условиях реакции сами вступают во взаимодействие с исходными соединениями [1].

Хорошими растворителями для реакции Фаворского являются ацетали и эфиры этиленгликоля. Но большинство из них также хорошо растворяется в воде или не производится в больших масштабах.

В ходе поисков путей синтеза душистых веществ на основе ацетилена нами найден новый растворитель—4-метилентетрагидропиран (МТГП), пригодный как для лабораторных, так и технических синтезов, в котором легко и с хорошими выходами (до 96%) получают третичные и вторичные ацетиленовые спирты без давления при 0—5°.



МТГП является многотоннажным отходом в производстве изопропана по Принсу [2], растворяет 8 объемов ацетиленового газа при 658 мм рт. ст. и, как показали наши исследования, является не только хорошим растворителем, но и неплохим экстрагентом ацетиленовых спиртов.

Использование МТГП значительно упрощает также наиболее сложный и трудоемкий процесс в промышленном синтезе ацетиленовых спиртов—сушку и размолку едкого кали. Было показано, что гранулированное едкое кали с содержанием воды до 20% при нагревании до

90—110° расплавляется и при охлаждении образует тонкую суспензию, поглощающую при 0—5° до 25 объемов ацетилену.

Интересно отметить, что в изомере МТГП—4-метил-5,6-дигидропиране, обладающем большей, чем МТГП, растворимостью ацетилена (8,5 л при 658 мм рт. ст.), ацетиленовые опирты получаются с выходами, не превышающими 40—50%.

В МТГП, кроме альдегидов, удается ввести в реакцию Фаворского и такой чувствительный к щелочам кетон, как циклопентанон.

Экспериментальная часть

Синтез ацетиленовых карбинолов. В четырехугольную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, барботажной трубкой и капельной воронкой, помещают порошкообразный КОН, МТГП и нагревают до 90—100° до получения тонкой суспензии. Затем охлаждают смесь до 0—5°, насыщают ацетиленом в течение 30 мин. и в следующие 2,5 часа прикапывают раствор карбонильного соединения в 15—20 мл МТГП. Перемешивание продолжают еще 30 мин. под током ацетилена. Реакционную смесь разбавляют 100—120 мл воды, экстрагируют МТГП, высушивают над MgSO₄. После отгонки растворителя разгонкой выделяют ацетиленовые карбинолы (табл.).

Таблица

Ацетиленовые карбинолы

R	R'	Число молей КОН на моль C=O	К-во МТГП, мл/моль КОН	Температура реакции, °C	Продолжит. реакции, час	Выход, %	T. кип., °C/мм	n_D^{20}
H	C ₂ H ₇	3	60	0—5	2	20	141—143	1,4352
H	изо-C ₄ H ₉	3	60	0—5	1,5	55	150—156	1,4385
H	C ₆ H ₁₃	2	60	0—5	1,6	56	94—95/4	1,4461
CH ₃	цикло-C ₃ H ₅	3	50	0—5	1,5	50	142	1,4582
CH ₃	изо-C ₄ H ₉	4	50	0—5	2	96	70—71/45	1,4385
CH ₃	C ₆ H ₅	3	50	0—5	2,5	66	104/12	(т. пл. 49°)
CH ₃	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	3	50	0—5	1,5	90	86—87/12	1,4632
R + R' = (CH ₃) ₄		3	50	0—5	2	76	152—157	1,4720
R + R' = (CH ₃) ₃		3	50	0—5	2	80	76—77/14	(т. пл. 31°)

ЛИТЕРАТУРА

- И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. «Наука», Новосибирск, 1967; А. В. Щелкунов, Синтез монозамещенных ацетиленов, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1970.
- С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л. 1975.