

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91 : 547.365.1 : 541.183.12

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭТИНИЛИРОВАНИЯ АЦЕТОНА
В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ
РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН, Г. М. АВЕТИСЯН и Л. А. УСТЫНЮК

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 IV 1982

Ранее сообщалось [1, 2] об этинировании ацетона в присутствии различных катализаторов в среде жидкого аммиака. Хотя процесс исследован достаточно подробно, однако сведения о сравнительной активности различных катализаторов в оптимальных режимах отсутствуют.

Целью настоящего сообщения является изучение конденсации ацетона с ацетиленом в среде жидкого аммиака в присутствии едкого кали и анионита АВ-17 в ОН-форме.

Экспериментальная часть

Использованы едкое кали реактивное, гранулированное, отечественный анионит АВ-17 в ОН-форме. Исходная полная обменная емкость (ПОЕ) 3,5 мг-экв/г сухого анионита. Опыты проводились на установке, приведенной в [2]; анализ проводили методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8 МД с детектором по теплопроводности, с колонкой из нержавеющей стали длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненной силианизированным хроматоном NAW зернения 0,20—0,25 мм, неподвижная фаза—алиезон L, 15 вес. %; газ-носитель—гелий, расход 40 мл/мин. Продолжительность анализов при 100—125° 7—15 мин.

Исходный сырец для перегонки—диметилэтинилкарбинол (ДЭК)—был получен двумя способами.

Способ 1. В сатуратор загружали 1,5 кг ацетона, 1,3 кг жидкого аммиака и метанольный раствор едкого кали, приготовленный из 8 мл спирта и 15 г 80% КОН. Полученную смесь насыщали ацетиленом при -27° (пропускали 0,5 кг ацетилена), затем пропускали через трубчатый реактор, в котором поддерживалась температура 50° и давление 25 атм. При времени контакта 30—35 мин конверсия ацетона составила 80%.

Способ 2. В сатуратор загружали 270 г ацетона, 1100 мл жидкого аммиака, полученную смесь при -27° насыщали 215 г ацетилена, а затем при 35° и 25 атм. пропускали через трубчатый реактор, заполненный сухим АВ-17 в ОН-форме с общей обменной емкостью 200 мг-экв. При времени контакта 20 мин конверсия ацетона составила 91,5%. Для полной конденсации выходящих после дросселирования из реактора парогазовой смеси использовали ловушки, охлаждаемые смесью сухого льда и ацетона до -78° .

Сырца ДЭК, полученный по способу 1, после упаривания основной массы аммиака без предварительной нейтрализации едким кали подвергли разгонке при атмосферном давлении или в вакууме с остаточным давлением 90—100 мм (оп. 1, 2, 3, 4 табл.), а полученный по способу 2 после упаривания аммиака подвергли разгонке при 20 мм (оп. 5 табл.).

Таблица

Результаты разгонки реакционных смесей после упаривания ацетона в присутствии едкого кали и анионита АВ-17

№ опыта	Давление разгонки, мм	Кол-во загружаемой смеси, г	Дистиллят, г (%)	Кубовый остаток, г (%)	Потери, г (%)
1	Атм. давл.	188	143 (76)	35 (18)	10 (5)
2	85	132	94 (71)	15 (11)	23 (17)
3	100	825	735 (88)	85 (10)	10 (1)
4	90	904	645 (72)	118 (14)	141 (15)
5	20	305	291 (95)	8 (3)	6 (2)

Обсуждение результатов

Судя по данным ГЖХ, в случае перегонки сырца ДЭК при атмосферном давлении (оп. 1 табл.) в присутствии каталитических количеств КОН наблюдается разложение ДЭК так, что содержание последнего в дистилляте не превышало 66%, при этом кубовый остаток представлял собой подвижную жидкость темно-коричневого цвета, содержащую, кроме небольшого количества ацетона и ДЭК, окись мезитила (27%), диацетоновый спирт (12%) и неидентифицированные продукты (21%). При перегонке этого же сырца в вакууме (оп. 2—4 табл.) при давлении 85—100 мм разложения ДЭК почти не наблюдалось и содержание его в дистилляте повышалось до 90%, количество кубового остатка несколько снижалось (с 18 до 10%). Последний представлял собой хорошо растворимый в воде осадок светложелтого цвета, который содержал 70% адсорбированных жидких продуктов, состоящих из небольшого количества ацетона, ДЭК, окиси мезитила (25%), диацетонового спирта (14%) и других продуктов (25%). После охлаждения указанных жидких продуктов до—20° выпали кристаллы 2,5-диметил-3-гексиндиола-2,5 с общим выходом 5%. Общее содержание побочных продуктов по отношению к сырцу ДЭК составлял при перегонке под атмосферным давлением 11%, а в вакууме—7%.

Дистиллят, полученный в оп. 5 (табл.), содержит 96% ДЭК и 4% ацетона, а кубовый остаток—75% ДЭК, 15% окиси мезитила и 10% диацетонового спирта. Общее содержание побочных продуктов по отношению к сырцу ДЭК, полученному в присутствии АВ-17 в ОН-форме, составлял всего 0,7%, а сравнение количеств и состава побочных продуктов показывает, что они в основном образуются при гомогенном этинировании и в процессе перегонки.

Было обнаружено, что при продолжительном выдерживании дистиллята из оп. 5 первоначально практически бесцветная масса становится постепенно темно-красной.

С целью определения состава образующихся при этом соединений были поставлены контрольные опыты с выдерживанием реакционных продуктов в течение 2 месяцев при комнатной температуре и последующей разгонкой их в вакууме при 5—7 мм. Оказалось, что кубовый остаток в среднем составляет 11% от общей массы, причем из них 1,5% приходится на долю ацетиленового гликоля (выделен в чистом виде перекристаллизацией из гексана), а остальные 9,5% представляют собой хорошо растворимую в воде жидкость состава (%): ДЭК—4, окись мезитила—2, диацетоновый спирт—9, 2,6-диметил-2-гептенол-6—60, неидентифицированные продукты—24.

Аналогичные превращения имеют место при выдерживании дистиллятов, полученных с использованием едкого кали (оп. 1—4, табл.), в течение двух месяцев, причем количество кубового остатка при этом повышается до 30—40%; он представляет собой в основном окись мезитила, диацетоновый спирт и изофорон.

Анализ полученных результатов показывает, что наряду с другими известными [1] преимуществами процесс этилирования ацетона в среде жидкого аммиака в присутствии анионита АВ-17 ОН-формы по всем показателям (время контакта, температура, селективность) выше, чем процесс с использованием едкого кали.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ф. Кононов, С. А. Островский, Л. А. Устынюк. Новая технология некоторых синтезов на основе ацетилена, Изд. «Наука», М., 1977.
2. Л. А. Устынюк, М. А. Джрагацпанян, Н. Ф. Кононов. ЖПХ, 50, 447 (1977).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 545—551 (1983 г.)

УДК 547.823.3/811.818.1

ПРОИЗВОДНЫЕ ОКСИКУМАРАНОНА, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОЕ, ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВОЕ ИЛИ ПИПЕРИДИНОВОЕ ЯДРО

А. О. ТОСУНЯН, М. Р. БАГДАСАРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 III 1982

В наших предыдущих работах были показаны различные превращения 4-гидрокси-4-цианпроизводных N,S,O-содержащих шестичленных гетероциклов [1—3], приводящие к 4,4-дизамещенным производным, в частности, диаминам, аминоспиртам, аминонитрилам и др. Известно, что α -гидроксионитрилы конденсируются с многоатомными фенолами по реакции Губена-Геша с образованием спироциклических соединений, потенциально обладающих биологической активностью.