

В. Г. Мхитарян и С. А. Аствацатрян

Каталитическое действие *p*-толуолсульфокислоты на реакцию ацеталей с этиленгликолем

(Представлено Г. Х. Бунятыном 14 VII 1951)

Многими авторами (^{1,2,3,4,5}) было установлено, что многоатомные спирты конденсируются с альдегидами или с кетонами в присутствии как разбавленных, так и концентрированных HCl, H₂SO₄. Дальнейшие исследования показали, что эта реакция конденсации происходит и при наличии безводного CuSO₄ (^{6,7}), ZnCl₂ (^{8,9}). Мелдрум и Вад (¹⁰) получили в присутствии концентрированного H₂SO₄ целый ряд продуктов конденсации этиленгликоля, глицерина, эритрита с хлоралем (соответственно с бромалем), причем в этих опытах бромаль обладал большей реакционной способностью, чем хлораль.

Л. Смит и И. Линдберг (¹¹) описали метод конденсации ацетона с полиоксисоединениями при помощи P₂O₅, как средства, отщепляющего воду. Они конденсировали различные гликоли, α или β монохлоргидрины глицерина, а также сахара с ацетоном. В их опытах ацетон брался в большом избытке и выход продукта конденсации не превышал 50—60% теоретического выхода, за исключением опытов с сахарами, где выход достигал до 65—85%.

А. Скрабал и М. Златева (¹²), конденсируя ацетон с пентаэритритом, впервые взамен HCl применили *p*-толуолсульфокислоту. В дальнейшем Салми (¹³), Салми и Раникко (¹⁴), пользуясь малыми количествами *p*-толуолсульфокислоты (в 50 мл бензола), конденсировали различные циклические и алифатические кетоны с этиленгликолем, пропиленгликолем 1,2, триметиленгликолем и бутиленгликолем 1,3. Салми удалось в присутствии *p*-толуолсульфокислоты конденсировать с этиленгликолем также циклопентанон, ацетоуксусный эфир, чего не смогли достичь в своих исследованиях Безекен и Теллеген (¹⁵) в присутствии HCl, H₂SO₄, P₂O₅.

Однако метод Салми оказался в некоторых случаях не совсем приемлемым, даже непригодным, в частности в тех случаях, когда температуры кипения получаемого ацеталя и растворителя настолько близки, что фракционирование становится весьма затруднительной задачей.

Безекен и Феликс (¹⁶) при конденсациях многоатомных спиртов с альдегидами или с кетонами в некоторых случаях предварительно готовили ацетали (из ортомуравьиного эфира и альдегида или кетона) и потом только вводили их в реакцию со спиртами, добавляя в одних опытах HCl, а в других—H₂SO₄. Галонгуист и Гиберт (¹⁷) в своих опытах подогревали в течение 10—15 минут при 115° безводный глицерин с хлорацеталем, отгоняли образовавшийся спирт, остаток фракционировали под уменьшенным давлением и получали хлорэтилиденглицерин.

Аналогичным методом они получали хлорэтилиденгликоль с выходом 40%, хлорэтилиден триметиленгликоль, β-хлорпропилиденглицерин, β-бромпропилиденглицерин с выходом до 60%.

В одной из ранних работ (¹⁸) одного из нас было показано, что п-толуолсульфокислота катализирует реакцию этиленгликоля с ортоэфиром.

В дальнейшем каталитическое действие п-толуолсульфокислоты было испытано также на реакцию ортоэфиров, ацеталей с пентаэритритом (^{19,20}) и показано преимущество нашего метода.

Недавно мы (²¹) изучали действие п-толуолсульфокислоты на реакцию конденсации ацеталей с пирокатехином.

В данной работе мы задались целью испытать каталитическое действие п-толуолсульфокислоты также на реакцию этиленгликоля с ацеталями, ибо в опытах Галонгуиста и Гиберта выход продуктов конденсации ацеталей с этиленгликолем, глицерином не превышал 40—60% теоретического выхода.

Из поставленных опытов выяснилось, что п-толуолсульфокислота имеет каталитическое действие и на эту реакцию, и выход достигает 80—92% теоретического.

Кроме того, нам удалось впервые получить ацетофенон-этилен-ацеталь, чего не смогли достичь в свое время Безекен и Теллеген, вводя в реакцию ацетофенон с этиленгликолем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. *Конденсация анисальдегид-диэтилацетала с этиленгликолем.* Было взято в реакцию 6,2 г свежепродестиллированного этиленгликоля с т. кип. 190—193° при 680 мм (0,1 г-мол), 21 г анисальдегид—диэтилацетала с т. кип. 123—124° при 5 мм (0,1 г-мол) и 0,05 г п-толуолсульфокислоты как катализатор. Смесь в течение трех часов нагревалась с обратным холодильником на воронке Бабо. Затем к реакционной колбе был присоединен дефлегматор, обратный холодильник заменен прямым и под обыкновенным давлением отогнан этиловый спирт при 74—76°. Было получено 7,5 г этилового спирта, что составляет 81,5% от теории. После отгонки этилового спирта перегонка производилась под уменьшенным давлением и была выделена одна основная фракция с т. кип. 128—131° при 5 мм, которая после повторной перегонки имела т. кип. 130—131° при 5 мм и весила 14,5 г, что составляет 80% теоретического выхода.

Анисальдегид-этиленгликольацеталь (анисальдегид—этиленацеталь)—бесцветная жидкость с приятным запахом, хорошо растворяется в эфире,

ацетоне, спирте и не растворяется в воде. Обладает следующими константами:

d_4^{20} 1,1623; n_D^{20} 1,5349

Найдено MR_D 48,161.

Вычислено MR_D 47,792;

0,1528 г вещ., 0,3751 г CO_2 ; 0,1000 г H_2O ;

0,1850 г вещ., 0,4532 г CO_2 ; 0,1112 г H_2O .

Найдено %: С 66,89, 66,81; Н 7,32, 6,72.

$C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 66,66; Н 6,66.

Конденсация циклогексанон-диэтилацетала с этиленгликолем.

Было взято в реакцию 9,3 г свежепродестиллированного этиленгликоля с т. кип. 190—193° при 680 мм (0,15 г-мол.), 25,8 г циклогексанондиэтилацетала с т. кип. 75—76° при 13 мм. (0,15 г-мол.) и 0,05 г п-толуолсульфокислоты как катализатор. Смесь нагревалась в течение двух часов с обратным холодильником на воронке Бабо. Затем обратный холодильник заменялся прямым, и под обыкновенным давлением отгонялся образовавшийся этиловый спирт при 75—76°. Было получено 13 г этилового спирта, что составляет 94,1% от теории.

После отгонки этилового спирта перегонка производилась под уменьшенным давлением и были выделены следующие две фракции:

I фракция 64—68° при 11—12 мм,

II фракция 91—92° при 12 мм.

Первая фракция после повторной отгонки почти целиком перешла 66—67° при 12 мм и весила 18,5 г, что составляет 87% от теории.

Вторая фракция оказалась этиленгликолем, не вошедшим в реакцию.

Циклогексанон-этиленгликолацеталь (циклогексанон — этиленкеталь) обладает следующими константами:

d_4^{20} 1,0285; n_D^{20} 1,4580.

Найдено MR_D 37,714.

Вычислено 38,088.

Найдено %: С 67,23; 67,10; % Н 9,97 9,54.

$C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 67,60; % Н 9,85.

Литературные данные для циклогексанон-этиленгликолацетала:

Салми (13) т. кип. 73° при 16 мм d_4^{20} 1,0280; n_D^{20} 1,45828.

Безекен и Теллеген (15) т. кип. 67—74° при 20 мм.

Конденсация хлорацетала с этиленгликолем. Было взято в реакцию 6,2 г свежепродестиллированного этиленгликоля с т. кип. 190—192° при 680 мм (0,1 г мол), 15,2 г хлорацетала с т. кип. 149—152° (0,1 г-мол.) и 0,05 г п-толуолсульфокислоты как катализатор.

Смесь нагревалась в течение двух часов с обратным холодильником на воронке Бабо. Затем обратный холодильник заменялся прямым, к реакционной колбе присоединялся елочный дефлегматор и под обыкновенным давлением отгонялся образовавшийся этиловый спирт при 75—76°. Было получено 8,5 г этилового спирта, что составляет 92,4% от теории.

После отгонки этилового спирта перегонка продолжалась и была получена одна основная фракция с т. кип. 150—151,5°.

Выход 11,5 г, что составляет 92,2% от теории.

Хлорэтилиденгликоль (хлорацетальдегид-этиленацеталь) обладает следующими константами:

d_4^{20} 1,2398; n_D^{20} 1,4478.

Найдено MR_D 26,772.

$C_4H_7O_2Cl$. Вычислено MR_D 26,366.

Найдено %: Cl 28,56.

$C_4H_7O_2Cl$. Вычислено %: Cl 28,97.

Литературные данные для хлорэтилиденгликоля:

Е. Галонгуист и Г. Гибберт (17) т. кип. 57° при 13 мм.

Делепин (22) т. кип. 156—157° d_4^{18} 1,234.

Конденсация изовалеральдегиддиэтилацетала с этиленгликолем. Было взято в реакцию 16 г изовалеральдегиддиэтилацетала с т. кип. 152—154°, 6,2 г этиленгликоля и 0,05 г п-толуолсульфокислоты как катализатора. Смесь нагревали с обратным холодильником два часа, после чего охлаждали, к колбе присоединяли дефлегматор и отгоняли образовавшийся этиловый спирт.

Было получено 8,8 г этилового спирта (т. кип. 77—78°), что составляет 95,6% от теории.

После отгонки этилового спирта перегонка продолжалась, причем отделены следующие две фракции.

I фракция 130—135° 9,6 г; II фракция—136—142° 2,9 г. Первая фракция после повторной отгонки почти целиком перешла при 133—134°. Вторая же фракция после повторной дистилляции дала продукт с т. кип. 133—134° в количестве 2 г. Было получено таким образом 11,6 г изовалеральдегид-этиленацетала, что составляет 89,2% теоретического выхода.

Обладает следующими константами.

d_4^{20} 0,9225; n_D^{20} 1,4172.

Найдено: MR_D 35,413.

$C_7H_{14}O_2$. Вычислено: MR_D 35,587.

Найдено %: C 64,30, 64,12; H 11,06, 11,24.

$C_7H_{14}O_2$. Вычислено %: C 64,61; H 10,77.

Литературные данные для изовалеральдегид-этиленацетала

М. Лошер (23) т. кип. 145° при 758 мм, d_4^{20} 0,9437.

Получение ацетофенондиэтилацетала. Смесь, состоящая из 12 г ацетофенона (0,1 г-мол.), 17,2 г ортомуравьиного этилового эфира, 18,2 г безводного этилового спирта и 0,05 г п-толуолсульфокислоты, кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 10 минут. Жидкость приобрела оранжевую окраску. По истечении 10 минут смесь быстро охлаждалась, нейтрализовалась этилатом натрия до слабо щелочной реакции и на водяной бане с дефлегматором, под

обыкновенным давлением отгонялся образовавшийся этилформиат и этиловый спирт в количестве 26 г. После отгонки этилформиата и спирта остаток был отогнан под уменьшенным давлением и получено 15,6 г ацетофенондиэтилацетала с т. кип. 95—98° при 12 мм, что составляет 80,4% теоретического выхода.

Ацетофенондиэтилацеталь обладает следующими константами:

d_4^{20} 0,9661; n_D^{20} 1,4834.

Найдено MR_D 57,448.

$C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено MR_D 57,417.

Литературные данные для ацетофенондиэтилацетала:

А. Е. Арбузов (24) т. кип. 103,5°—104° при 17 мм, d_4^{20} 0,9266.

Конденсация ацетофенондиэтилацетала с этиленгликолем. Было взято в реакцию 12,2 г ацетофенондиэтилацетала с т. кип. 95—98° при 12 мм, 4 г этиленгликоля и 0,05 п-толуолсульфо кислоты как катализатор.

Смесь нагревалась в течение двух часов с обратным холодильником на воронке Бабо. Затем обратный холодильник заменялся прямым, к колбе присоединялся дефлегматор, и под обыкновенным давлением отгонялся образовавшийся этиловый спирт при 75—76°. Было получено 4,2 г этилового спирта, что составляет 72,5% от теории.

После отгонки этилового спирта остаток за ночь застыл в кристаллическую массу и весил 10 г.

Перекристаллизованные из бензола кристаллы имели т. пл. 61° и весили—8,3 г, что составляет 80,5% от теории.

Ацетофенон-этиленацеталь хорошо растворяется в эфире, бензоле, плохо—в этиловом спирте и не растворяется в воде.

0,1014 г вещ., 0,2714 г CO_2 ; 0,0692 г H_2O .

0,1334 г вещ., 0,3590 г CO_2 ; 0,0914 г H_2O .

Найдено %: С 72,99; 73,32, Н 7,58; 7,66.

$C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: С 73,17, Н 7,31.

Выводы: 1. п-толуолсульфо кислота в количестве 0,05 г катализирует реакцию ацеталей с этиленгликолем.

2. Реакция конденсации протекает быстрее и выход продуктов конденсации достигает 80—95% теоретического.

3. Получены впервые: анисальдегид-этиленацеталь и ацетофенон-этиленацеталь:

Кафедра биохимии
Ереванского медицинского
института

Վ. Գ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ ԵՎ Ս. Ա. ԱՍՏՎԱԾԱՏՐՅԱՆ

Կ-ՅՈՂԵՆՈՂԵՆՈՂԻՔՆԵՐՎԻ ԿԱՅԱՊԻԹԻԿ ԱՂԴԵՑՈՒՔՅՈՒՆԸ ԷՔԻԼԵՆԳԻԿՈՒԻ
ԵՎ ԱԳԵՑԱՅԻՆԵՐԻ ԿՕՆԴԵՆՍԱԳԻՐՈՅԻ ՎՐԱ

Վաղուց իվեր հայտնի էր, որ ալդեհիդներն ու կետոնները կոնցենտրիկ H_2SO_4 , HCl -ի ներկայությամբ ռեակցիայի մեջ են մտնում բազմատոմանի ալկոհոլների հետ և առաջացնում ցիկլիկ ացետալներ: Հետադառնալ հայտնի դարձավ, որ այդ ռեակցիան տեղի

է ունենում նաև անջուր CuSO_4 , ZnCl_2 և P_2O_5 -ի ներկայութեամբ: Այս եղանակով ստացված կոնդենսացիոն պրոդուկտների ելքը մեծ մասամբ ցածր էր և միայն որոշ փորձերում հասնում էր 60—80%:

Հետազայում, մի շարք հեղինակներ ալգեհիդներն ու կետոնները բազմատոմանի ալկոհոլների հետ կոնդենսացնելու նպատակով օգտագործեցին պ-տոլուոլսուլֆոթթու և ստացան մի շարք ցիկլիկ ացետալներ, որոնք չէին ստացվում մինչ այդ հայտնի մեթոդներով: Սակայն այս մեթոդը ևս ուներ իր սահմանափակումը և անօգտագործելի էր որոշ դեպքերում:

Böesken-ը և Felix-ը բազմատոմանի ալկոհոլներն ալգեհիդների կամ կետոնների հետ կոնդենսացնելու համար որոշ փորձերում ալգեհիդներից կամ կետոններից պատրաստում էին ացետալներ և ապա ռեակցիայի մեջ դնում բազմատոմանի ալկոհոլների հետ, որպես կատալիզատոր օգտագործելով HCl կամ H_2SO_4 :

Տվյալ աշխատանքում մենք նպատակ ունեինք պարզելու p-տոլուոլսուլֆոթթվի ազդեցութունը էթիլենգլիկոլի և ացետալների միջև կատարվող ռեակցիայի վրա: Դրված փորձերից պարզվեց, որ p-տոլուոլսուլֆոթթուն ունի կատալիտիկ ազդեցութուն այս ռեակցիայի վրա և ստացված պրոդուկտների ելքը հասնում է 80—92%:

Մեր մշակած մեթոդով մեզ հաջողվեց ստանալ երկու ցիկլիկ ացետալներ, որոնք մինչ այդ անհայտ էին:

Եզրակացութուն:

1. 0,05 գր պ-տոլուոլսուլֆոթթուն կատալիտիկ ազդեցութուն ունի էթիլենգլիկոլի և ացետալների ռեակցիայի վրա:

2. էթիլենգլիկոլի և ացետալների կոնդենսացիան կատարվում է չափազանց հեշտ, արագ և ելքը հասնում է 80—95%:

3. Ստացված են, առաջին անգամ, անիսալգեհիդ-էթիլենգլիկոլ ացետալ և ացետոֆենոն—էթիլեն գլիկոլացետալ:

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. A. Wurtz, Lieb. Ann. 120, 328, 1862. 2. Th. Harnitzky u N. Menschutkine. Lieb. Ann. 136, 126, 1865. 3. E. Fischer, Ber., 27, 1524, 1894, 28, 1145, 1167, 1895, 4. M. Schulz u Tollens, Ber., 27, 1892, 1894. Lieb. Ann. 289, 20, 1895, 5. I. Böeseken u P. H. Hermans, Ber., 55, 3758, 1922. 6. Heinz Ohle u Ilse Koller, Ber., 57, 1566, 1924. 7. L. Orthner, Ber., 61, 116, 1928. 8. O. Fischer u C. Taube, Ber., 60, 485, 1927. 9. Backer u Shurink, Zbl., 1, 42. 1932. 10. A. N. Meldrum u G. Vad, Zbl., II, 3090, 1936. 11. L. Smih u J. Lindberg, Ber., 64, 505, 1931. 12. A. Skrabal u M. Zlatewa, Z. phys. Ch., 119, 305, 1926. 13. E. Salmi, Ber., 71, 1803, 1938. 14. E. Salmi u V. Ranikko, Zbl., I, 4907, 1939. 15. J. Böeseken u Tellegen, Ch. A., 32, 3335, 1938. 16. J. Böeseken u Felix, Ber., 61, 783, 1855, 1928; 62, 1300, 1929. 17. E. Hallonguist u H. Hibbert, Zbl., II, 1017, 1933. 18. B. Г. Мхитарян, ЖОХ, 10, 667, 1940. 19. B. Г. Мхитарян, Хим. сборник. Арм. филиала АН. вып. 1, 64, 1938. 20. B. Г. Мхитарян, ЖОХ, 9, 1923, 1939. 21. B. Г. Мхитарян и М. А. Никогосян, ДАН Арм. ССР XIII, № 4, 119, 1951. 22. Delépine, Bl. 3, 25, 581, 23. M. H. Lochert, A. ch. [6] 16, 34. 1889. 24. A. E. Арбузов, ЖРХО 40, 637, 1908.